

SÉRIE A, N° 1063

N° D'ORDRE :

1905

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. ESCHER-DESRIVIÈRES

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CHIMIE DU POLO-
NIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le // **Juin 1926** devant la Commission d'examen.

M ^{me} CURIE	<i>Président.</i>
MM. URBAIN	} <i>Examineurs.</i>
DEBIERNE	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1926

SÉRIE A, N° 1063

N° D'ORDRE :

1905

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. ESCHER-DESRIVIÈRES

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CHIMIE DU POLO-
NIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1926** devant la Commission d'examen.

M ^{me} CURIE	<i>Président.</i>
MM. URBAIN	{ <i>Examineurs.</i>
DEBIERNE	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

420, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1926

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Professeur* Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires. { P. PUISEUX.
BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.



Professeurs

E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
GOOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
JANET.....	Electrotechnique générale.
WALLERANT.....	Minéralogie.
ANDOYER.....	Astronomie.
PAINLEVE.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
HAUG.....	Géologie.
G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
CAULERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
C. CHABRIE.....	Chimie appliquée.
G. URBAIN.....	Chimie minérale
EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
MARCHIS.....	Aviation.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
ABRAHAM.....	Physique.
CARTAN.....	Géométrie supérieure.
LAPICQUE.....	Physiologie générale
VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
COTTON.....	Physique générale.
DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
C. FABRY.....	Physique.
CHARLES PEREZ.....	Zoologie.
LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
LÉON BERTRAND.....	Géologie appliquée et géolog. régionale.
LESPIEAU.....	Théories chimiques.
RABAUD.....	Biologie expérimentale.
PORTIER.....	Physiologie comparée.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
DANGEARD.....	Botanique.
MAURAIN.....	Physique du Globe.
MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
DUBOSQ.....	Biologie maritime.
M. TIFFENEAU.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
JULIA.....	Mathématiques générales.
JOB.....	Chimie générale.
N.....	Géographie physique.

HÉROUARD.....	Zoologie.
RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.)
SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
PECHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
AUGER.....	Chimie analytique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
GUILLET.....	Physique.
MAUGUIN.....	Minéralogie.
BLARINGHEM.....	Botanique.
MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.
DEREIMS.....	Géologie.
DONGIER.....	Physique du globe.

Secrétaire..... D. TOMBECK.

A LA MÉMOIRE
DE MA GRAND' MÈRE MARIE LE ROY

A MES PARENTS ADOPTIFS

En témoignage de reconnaissance.

A MADAME PIERRE CURIE

Respectueux hommage.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CHIMIE DU POLONIUM

Par M. J. ESCHER-DESRIVIÈRES.

INTRODUCTION

La chimie des corps radioactifs est spéciale par sa technique, car, à l'exception de l'uranium, du thorium, du radium, les radioéléments ne sont jamais disponibles en quantités pondérables, à l'état de pureté, dans les laboratoires, mais seulement associés aux matières les plus diverses dans des proportions infinitésimales, si bien que leurs caractères analytiques, leurs poids de combinaison, la fonction chimique et la forme cristalline de leurs composés, échappent à toute investigation directe.

L'objet immédiat de la chimie des radioéléments c'est l'analyse d'un groupe de faits, cas particuliers d'une classe de phénomènes connus, mais dont l'étude d'ensemble n'a pas été systématisée : les phénomènes d'entraînement. On définit, très généralement, sous le nom de phénomène d'entraînement la précipitation d'un élément dissous, lorsque cette précipitation est conditionnée par la présence dans le milieu ambiant d'un autre élément qui se sépare de ce milieu à l'état de composé insoluble. Ainsi le fer, associé au baryum dans un solvant, précipite sous l'action des ions SO_4^{2-} dans des conditions telles qu'en l'absence du baryum il ne précipiterait pas. De même une masse d'un élément actif

déterminé en solution et qui se compte par unités de 10^{-7} mg. accompagne plus ou moins complètement un composé inactif peu soluble formé par voie chimique à l'intérieur de cette solution, selon la nature du milieu ambiant et celle des matières précipitant ensemble.

Les phénomènes d'entraînement des corps radioactifs, parce qu'ils sont spécifiques des matières mises en présence, méritent le nom de réactions ; ils caractérisent chimiquement les radioéléments ; la découverte des lois qui déterminent les modalités de ces réactions présente un intérêt théorique aussi bien que pratique. Elle conduit à la préparation des corps radioactifs ; elle permet de plus de définir les types chimiques des radioéléments par l'analogie qu'ils présentent avec les espèces classées, mais que l'expérience directe ne peut révéler. Les réactions d'entraînement des corps simples n'ayant pas été l'objet d'un classement systématique, on peut se demander comment il a été possible de définir, avec vraisemblance, la place dans les tables chimiques d'éléments connus par leurs seules réactions d'entraînement. Dans l'historique de ce mémoire j'exposerai les considérations qui justifient ces résultats.

En résumé par sa technique la chimie des radioéléments est l'étude expérimentale d'un ensemble de faits particuliers : les réactions d'entraînement des corps radioactifs ; par ses hypothèses, c'est une science qui tend à s'élever à la compréhension des caractères analytiques et des propriétés chimiques générales de ces corps.

A la demande de Mme Curie, j'ai entrepris une étude qui avait pour but de préciser, par des déterminations quantitatives, les réactions du polonium et les prévisions admises jusqu'à ce jour sur les caractères analytiques de ce corps, défini par les premiers travaux dont il a été l'objet, comme l'homologue supérieur du tellure et le voisin du bismuth dans la table périodique. Dans le premier chapitre de ce mémoire j'exposerai le détail de mes expériences et dans le

dernier j'esquisserai une théorie qui débordera nécessairement les cadres d'une étude chimique du polonium.

Je remercie Mme Curie qui m'a accueilli dans son laboratoire avec la plus grande bienveillance. Je lui serai toujours reconnaissant du réconfort moral qu'elle procure à ceux qui, sous sa direction, se familiarisent avec l'art si délicat de l'expérimentation. Je la prie, ainsi que M. Debiere, d'agréer l'expression de ma profonde gratitude pour les conseils précieux qu'ils m'ont prodigués, conseils indispensables pour mener à bien ce travail.

Je remercie également Mlle Curie qui aimablement a bien voulu me donner quelques bons avis.

Ayant bénéficié au cours de ce travail d'une bourse Curie-Carnegie j'exprime à cette fondation toute ma gratitude.

PARTIE HISTORIQUE

Théories de la chimie des radioéléments.

Premières recherches d'ordre théorique sur la chimie des radioéléments. — La notion, qui a tout d'abord guidé les divers savants, qui se préoccupèrent de situer les radioéléments dans une classification chimique, se dégage d'une extension quelque peu arbitraire, mais somme toute féconde, à la chimie des radioéléments d'un principe d'analyse classique.

Il est difficile de séparer complètement deux corps simples chimiquement analogues et associés en proportion pareille dans les matières les plus diverses.

De ce principe, étendu au cas où la masse de l'un, parmi ces corps, est un infiniment petit par rapport à celle de l'autre, on peut déduire quelques méthodes qui permettent de reconnaître l'analogie profonde d'un radioélément indisponible en quantités pondérables avec un métal inactif déterminé. Ainsi les deux corps étant dissous dans plusieurs liquides, on sépare le métal inactif à l'état de précipité insoluble ; la précipitation simultanée du radioélément et du métal inactif dans diverses circonstances est une présomption de parenté chimique de ce corps avec le métal inactif.

L'histoire même de la découverte du radium par Pierre Curie et Mme Curie en 1898 prouve la fécondité de cette méthode. Au cours du traitement de la pechblende, les quantités infimes de radium qui se trouvent dans les solutions de minerai d'urane sont entraînées avec le baryum que contiennent ces solutions. Pierre Curie et Mme Curie avaient tiré de

ce fait la conséquence que le radium était un métal alcalino-terreux ; l'étude chimique ultérieure du radium, isolé à l'état de pureté quelques années plus tard, a confirmé cette prévision. D'autre part l'application de la règle du déplacement de valence des éléments radioactifs issus les uns des autres, par une désintégration de plus en plus complète du noyau de l'atome d'uranium, a confirmé, grâce à des considérations extra-chimiques, les résultats relatifs au classement de ces corps simples dans la table de Mendéléeff, résultats acquis par des méthodes semblables à celles qui avaient permis d'identifier chimiquement le radium. La découverte même de l'isotopie en 1912 n'est-elle pas une justification remarquable de l'utilité, comme hypothèse de travail, du postulat qu'impliquent ces méthodes ? Ce sont les tentatives infructueuses pour séparer les atomes de certains éléments actifs et inactifs (thorium B-plomb ; radium E-bismuth) qui ont suscité la notion d'atomes chimiquement identiques bien que légèrement distincts par leurs masses.

Ainsi, on peut expliquer quelques réactions d'entraînement des éléments radioactifs, en invoquant une cohésion plus ou moins lâche unissant les atomes chimiquement analogues dans les matières qui les contiennent en proportion quelconque ; la précipitation du radium avec le baryum, par exemple, dans les circonstances les plus diverses, serait la conséquence de cette cohésion qui tendrait à maintenir les atomes de radium dans le sillage de ceux d'un autre métal alcalinoterreux.

Cette explication de quelques phénomènes n'est malheureusement pas apte à rendre compte de la plupart des faits connus. Ainsi, le polonium est considéré comme analogue au bismuth et au tellure parce que, dans de très nombreuses circonstances, il précipite avec l'un ou l'autre de ces corps. Cependant, bien qu'à vrai dire moins fréquemment, il précipite aussi avec le fer, l'or, l'argent, le cuivre, le baryum.

Mme Curie (¹) explique ces faits en distinguant parmi les réactions d'entraînement celles qui seraient exclusivement la conséquence de l'analogie chimique des métaux précipitant ensemble à l'état de composés isomorphes, tandis que d'autres résulteraient de la fixation de la matière active à la surface des grains de l'entraîneur, en vertu d'un phénomène d'adsorption sélective encore peu connu. Elle exprime la conviction que l'examen *de l'ensemble* des réactions d'entraînement d'un radioélément conduit à une juste appréciation de ses caractères analytiques essentiels. Il résulterait de cette conception, qu'à défaut d'un critérium qui permette de distinguer les premières réactions des secondes, toute détermination *isolée* d'un caractère analytique précis d'un radioélément comporterait une part d'incertitude et serait susceptible de révision.

Les théories de Fajans (²). — Fajans, Paneth et plusieurs auteurs ont énoncé une théorie qui comporte un double développement.

1° D'après ces savants, les réactions d'entraînement d'un élément radioactif seraient toujours attribuables à une adsorption sélective superficielle des ions actifs par les grains de l'entraîneur. On sait que les phénomènes d'adsorption dépendent de la nature chimique des matières adsorbantes et adsorbées et de la composition du milieu ambiant, quel que soit d'ailleurs le mécanisme variable, avec les circonstances, qui explique ces effets de surface : électrisation de contact, tension superficielle, etc. Fajans suppose que ces phénomènes sont essentiellement d'ordre chimique, lorsque l'adsorbant est une matière constituée par voie chimique à

(¹) Mme CURIE, *L'isotopie et les éléments isotopes*, p. 20.

(²) FAJANS et BEER, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XLVI, 1913, p. 3486 ;
PANETH, *Jahrbuch der Radio-und Elect.*, t. II, 451, 1914.

l'intérieur d'une phase liquide contenant l'élément adsorbable ; les ions positifs adsorbés seraient réunis par des liens de valence à la partie électronégative des molécules à la surface des grains.

2° Il existerait entre chaque réaction d'entraînement d'un élément radioactif et un caractère analytique précis de cet élément une relation simple. S'appuyant sur une étude de la chimie des isotopes du plomb et du bismuth, ayant observé qu'en l'absence de plomb et de bismuth inactifs, le radioplomb précipite avec les sulfates peu solubles, alors que le radiobismuth ne précipite pas ; étayant sa théorie sur de nombreuses observations similaires, Fajans conclut : « Si un radioélément précipite avec un sel peu soluble, le composé actif, formé par l'anion de ce sel et le radioélément, est lui-même peu soluble dans le milieu ambiant ».

En 1915 Fajans ⁽¹⁾ a publié quelques tableaux de nombres dans lesquels les valeurs de l'entraînement des thorium B et C, isotopes du plomb et du bismuth, par les matières les plus diverses et dans des conditions variables de milieu, sont comparées à celles des coefficients de solubilité du plomb ou du bismuth dans divers solvants.

En résumé, un sel très soluble dans un solvant serait relativement moins entraîné par un précipité lorsqu'il est en quantité impondérable dans ce solvant qu'un sel peu soluble.

Comportement chimique du polonium et les hypothèses sur sa personnalité chimique.

Je ne pense pas qu'il soit utile d'insister sur l'ensemble de nos connaissances acquises jusqu'à ce jour sur le comportement chimique du polonium. On peut trouver dans le livre

(1) FAJANS, *Ber. der deut. chem. gesell.*, 48, 700, année 1915.

de Mme Curie⁽¹⁾ des indications très complètes sur ce sujet, qu'il serait trop long de reproduire dans ce mémoire. L'essentiel des faits connus peut être résumé par les indications suivantes.

Méthodes d'extraction et de purification du polonium.

— Les premiers travaux de Pierre Curie⁽²⁾ et de Mme Curie ont montré que le polonium, au cours du traitement de la pechblende, se concentre avec le bismuth. Marckwald⁽³⁾ a prouvé qu'en milieu acide cet élément radioactif, à l'exclusion des radium D et E, se dépose sur une lame d'argent par voie électrochimique ; une séparation ultérieure de l'activité et de l'argent est d'ailleurs aisée : la plaque active est dissoute dans de l'acide nitrique et la solution obtenue, traitée par de l'acide chlorhydrique ; en général le chlorure d'argent qui précipite est pratiquement inactif, et le polonium reste en solution.

Hypothèses sur l'individualité chimique du polonium. —

J'ai déjà spécifié que le polonium est considéré comme analogue au bismuth ou au tellure. Cependant, pour certains savants, la question de savoir si le polonium est chimiquement apparenté à l'un de ces éléments plutôt qu'à l'autre, n'est pas tranchée.

Les partisans des théories de Fajans n'admettent pas cette indétermination. S'appuyant sur une expérience déjà ancienne, due à Marckwald, ils estiment que le polonium est plus proche du tellure que du bismuth, car, en solution chlorhydrique, ces deux éléments précipitent ensemble sous l'action du protochlorure d'étain. Meyer précise que le polonium est au tellure ce que le radium est au baryum.

(1) Mme CURIE, *Traité de Radioactivité*, t. I, page 178.

(2) *G. R.*, janvier 1900.

(3) MARCKWALD, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1902 et 1903.

Cette proposition ne me semble pas entièrement conforme à l'expérience. On sait en effet depuis 1898 que le polonium, fixé aux sulfures peu solubles dans l'acide chlorhydrique, reste adhérent à la matière solide lorsque celle-ci est soumise à une digestion prolongée dans le sulphydrate d'ammoniaque, fait qui implique, d'après la théorie de Fajans, la faible solubilité du sulfure de polonium dans ce réactif et le distingue, par suite, du tellure dont les sulfures sont caractérisés au contraire par leur aptitude à former des sulfosels.

CHAPITRE PREMIER

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Technique analytique.

Une substance radioactive présente dans une matière, en quantité très faible, peut être décelée par la mesure du rayonnement qui la caractérise. En principe, la matière est étalée sur l'un des plateaux d'une sorte de condensateur à lame d'air (chambre d'ionisation), dont les armatures sont reliées aux bornes d'une batterie d'accumulateurs ; le courant produit est mesuré ; ce courant n'est pas, en général, proportionnel à la masse d'élément radioactif présent dans l'appareil, car le rayonnement émis, plus ou moins absorbable, ne pénètre pas totalement dans l'atmosphère ambiante.

Sur les conseils de Mme Curie, j'ai utilisé les propriétés électrochimiques du polonium pour instituer une méthode précise d'analyse de cet élément, caractérisé par l'émission de particules α très absorbables : la matière contenant le polonium étant dissoute dans l'acide chlorhydrique, ce radio-élément était extrait de la solution par dépôt électrochimique sur une lame d'argent plane, et l'activité des deux faces de cette lame mesurée successivement dans une chambre d'ionisation, où les rayons α émis étaient complètement absorbés. Désignons par X et Y (dans la pratique $X \neq Y$) les courants produits et par Z le faible courant dû à l'activité spontanée de la chambre (mouvement propre). X, Y et Z étant connus en valeur absolue, la masse m de polonium déposée était liée à la quantité $X + Y - 2Z = C$ par la relation de propor-

tionnalité $m = 1,56 C \cdot 10^{-10}$ (m étant exprimé en gr. et C en u. e. s.).

J'ai recherché par une étude préliminaire le degré de précision de cette technique d'analyse, en évaluant les limites d'erreur sur la valeur de m imputables à la mesure du rayonnement C , ainsi que celles qui proviennent des traitements chimiques préliminaires des matières à analyser, que comporte la méthode.

Mesure de l'activité d'une lame activée sur ses deux faces.

— Les erreurs dans les mesures de l'activité d'une lame, activée sur ses deux faces, proviennent de deux causes : l'évaluation des courants mesurés est imparfaite et de plus l'activité répartie sur les arêtes des lames est mesurée deux fois.

Au cours de ce travail, j'ai utilisé pour les mesures des courants une méthode de zéro (quartz piézoélectrique, électromètre) ; la précision de chaque mesure est, avec ce procédé, de 1 o/o lorsque les courants sont compris entre 1 et 10 u. e. s. ; des courants plus intenses ne peuvent être, d'ailleurs, mesurés. Dans mes expériences les erreurs commises sur le mouvement propre Z , toujours très faible, étaient négligeables et celles commises sur C étaient de l'ordre de 2 o/o $\left(\frac{dC}{C} \neq 2 \frac{dX}{X} \right)$. Etant donné l'impossibilité d'apprécier la répartition du polonium sur les arêtes d'une plaque totalement activée, je me suis proposé de déterminer une limite supérieure des erreurs commises sur la mesure de C . Le principe de la technique utilisée est le suivant. Une solution titrée de polonium pur dans l'acide nitrique décinormal est préparée, telle que l'activité x d'une goutte de cette solution, prélevée au moyen d'une pipette calibrée, soit connue. En adjoignant à un volume donné d'une liqueur chlorhydrique une goutte active, on réalise une solution de polonium d'activité x ; le polonium est extrait de cette liqueur par dépôt électrochimique sur une lame d'argent dont l'activité y est

mesurée. La quantité $\frac{|x-y|}{x}$ définit l'erreur commise sur la mesure de l'activité d'une lame recouverte de polonium sur ses deux faces car, dans les conditions décrites, l'extraction de la matière active en solution est totale, ainsi qu'on peut le vérifier en évaporant à sec la liqueur traitée et en mesurant le rayonnement du récipient.

J'indique quelques détails opératoires. La matière active, que j'ai utilisée, provenait du traitement des ampoules d'émanation vieilles, traitées selon des procédés d'usage courant à l'Institut du Radium. Une partie de la solution mère, évaporée à sec, ne laissait pas de résidu appréciable ; elle était donc sensiblement exempte de matières étrangères. Il a été vérifié qu'elle ne contenait pas de traces de radium D et E (absence de rayonnement β). La solution traversée pendant plusieurs heures par un courant d'air comprimé était homogène ; on s'était assuré de cette homogénéité par la mesure de l'activité de quelques gouttes évaporées à sec sur une lamelle de microscope. Le calibrage de la pipette était vérifié ; on pesait 10 gouttes d'eau distillée à une balance Curie apériodique et rapide et l'on recommençait plusieurs fois l'expérience ; le poids moyen de chaque goutte était de l'ordre de 5 mg. et les écarts entre les nombres obtenus n'excédaient pas 0 mg. 05. Pour l'extraction j'ai utilisé des lames d'argent vierge de forme carrée (3 cm. de côté et 0 mm. 2 d'épaisseur) nettoyées à l'alcool et à l'éther ; les solutions (5 cm³) étaient introduites dans des capsules de porcelaine à fond plat de 20 cm³ de capacité et elles étaient portées, pendant trois quarts d'heure, à la température de 70° environ (chauffage sur amiante) ; on ajoutait de l'eau à intervalles fixes, de sorte que le volume de la solution demeurait pratiquement invariable.

Il a été trouvé que le rapport $\frac{x-y}{x}$ qui définit les erreurs sur les quantités de polonium imputables aux mesures de rayonnement, n'excède pas 3,0/o.

Extraction du polonium dissous par dépôt sur l'argent.

— Je me suis proposé de rechercher les conditions optima à réaliser pour l'extraction du polonium dissous par dépôt sur l'argent. Dans ce but j'ai étudié le comportement électrochimique du polonium en solution dans divers milieux. Pour toutes les expériences relatives à ces analyses la technique opératoire utilisée a été identique à celle qui vient d'être décrite. Les faits essentiels que cette étude a mis en évidence sont les suivants :

1° En solution chlorhydrique et en l'absence de toute autre matière le dépôt du polonium sur l'argent est pratiquement indépendant du titre en ions H de cette solution, à partir d'un minimum d'acidité de l'ordre de 0,1 molécule gramme d'acide au litre. Il s'effectue parfaitement à chaud en milieu chlorhydrique concentré, bien qu'un tel milieu attaque notablement l'argent. Le dépôt est également réalisé dans de bonnes conditions en présence de corps les plus divers.

Cependant il arrive que dans certaines circonstances, un reliquat de polonium subsiste dans la solution ; ce reliquat, négligeable en général, peut atteindre 10/0 de la quantité totale d'élément actif en expérience ; il s'élève notablement lorsque la solution contient du tellure, de l'or, ou tout élément qui tend à se déposer sur l'argent.

2° En solution sodique ou potassique le comportement électrochimique du polonium est complexe ; si le titre en ions OH de cette solution est faible (soude décinormale) le radioélément se dépose sur l'argent, mais si ce titre est suffisamment élevé un phénomène inverse se produit, car la soude concentrée et bouillante désactive presque complètement une lame recouverte de polonium. J'ai réalisé une expérience qui manifeste ce double phénomène. Une lame activée en solution sodique peu concentrée est maintenue pendant une heure dans une lessive de soude bouillante ; elle perd presque toute son activité ; la solution refroidie est neutralisée, puis additionnée d'une trace de soude, et la même

lame, plongée dans ce milieu, récupère l'activité qu'elle avait perdue ; l'opération peut être indéfiniment répétée.

3° En solution ammoniacale, et quel que soit le titre de cette solution en ammoniacque libre, le dépôt du polonium sur l'argent est toujours nul.

Conclusion. — Il ressort de cette étude qu'on pourra, très généralement, utiliser la méthode d'analyse proposée pour doser le polonium en solution dans un solvant quelconque acidifié par l'acide chlorhydrique. Dans le cas où ce solvant contiendrait un métal, comme l'or, susceptible de se déposer sur l'argent, ce métal serait au préalable séparé par un traitement convenable.

Analyse d'une matière solide. — Si cette matière est attaquable par l'acide chlorhydrique elle sera dissoute dans cet acide. J'ai vérifié d'ailleurs que, le plus souvent, un traitement par ce réactif concentré et bouillant désactive presque complètement la substance à analyser, même lorsque cette substance est insoluble ; le résidu séché est alors pratiquement inactif ; ce fait se vérifie notamment avec le chlorure d'argent. Si cette méthode de traitement est en défaut, on transformera la matière en expérience en un composé soluble. Il est cependant utile de noter que ce procédé ne sera employé qu'à défaut de tout autre, car il est pratiquement impossible, au cours d'un traitement prolongé d'une matière, d'éviter des pertes de polonium. Il faudra en particulier rejeter toute méthode nécessitant la calcination de la substance en expérience, ou sa fusion à haute température, car au cours d'un tel traitement le polonium adhère aux parois des récipients de telle sorte qu'il est pratiquement impossible de le récupérer ultérieurement.

En résumé on peut conclure que l'extraction du polonium par dépôt électrochimique comporte, en général, une erreur qui n'excède pas 2 o/o et que l'activité des lames d'argent

utilisées pour ce dépôt est déterminée avec une précision de 3 o/o. Globalement, la technique d'analyse décrite implique une erreur qui ne dépasse pas 5 o/o.

Définition des coefficients de répartition du polonium dans un système hétérogène.

L'expérience prouve que l'entraînement d'une substance quelconque par un précipité n'est généralement pas total. Les coefficients numériques qui définissent cet entraînement sont donc des nombres fractionnaires. Dans ce mémoire je désignerai par X_T les quantités totales de polonium utilisées dans une expérience, X_p et X_d les quantités réparties dans les phases solides et liquides des systèmes étudiés. Le rapport $\frac{X_p}{X_T}$ représenté par le symbole Δ_T et le rapport $\frac{X_p}{X_d}$ représenté par la lettre Δ définissent l'un ou l'autre la répartition du polonium dans un système hétérogène.

Détermination des constantes Δ et Δ_T . Technique opératoire. — Dans ce paragraphe j'indiquerai la marche générale d'une expérience ; les détails particuliers à chaque cas seront précisés ultérieurement.

Je disposais d'une solution de polonium dans l'acide nitrique décinormal, d'activité déterminée selon un procédé déjà décrit. L'activité d'une goutte se mesurait par un courant de quelques u. e. s. ; le titrage de la solution était fréquemment vérifié ; on tenait compte, d'ailleurs, de la décroissance du polonium.

D'autre part, je préparais une solution inactive d'un métal donné susceptible d'être transformé en un composé insoluble par addition d'un réactif. Je prélevais en principe 2 cm³ de cette solution à laquelle j'adjoignais une goutte de la solution de polonium ; après agitation avec une baguette de verre

mince, 1 cm³ du réactif de concentration connue était versé dans le récipient qui, soigneusement bouché à l'émeri, était ensuite abandonné à lui-même pendant 24 heures. J'ai vérifié que les résultats expérimentaux ne sont pas, en général, cohérents lorsque les phases, obtenues au cours d'une réaction, sont séparées immédiatement après leur formation. En aucun cas je n'ai favorisé la précipitation du composé insoluble par la chauffe, opération qui eut modifié la concentration de la phase liquide en matière dissoute.

Pour la séparation des phases les méthodes employées furent la filtration, et, exceptionnellement, la décantation ; ce dernier procédé, difficilement praticable lorsque la matière solide est peu abondante, n'a été utilisé que dans le cas où la phase liquide était presque neutre ou contenait de l'ammoniaque libre, car l'emploi d'un procédé de filtration aurait alors introduit dans les mesures des causes d'erreur considérables, l'activité d'une solution, à peu près neutre ou ammoniacale de polonium, astreinte à traverser un filtre, étant retenue par les fibres du papier ; cet accident ne se produisit jamais lorsque le filtrat est nettement acide ou sodique.

Les phases étant séparées, je procédais à leur analyse. En principe, je dosais le polonium dans la solution finale et cette mesure suffisait pour déterminer la constante Δ_r puisque la quantité totale d'élément actif en expérience était connue. Cependant, chaque fois que l'opération ne comportait pas d'erreurs notables, j'ai cherché à contrôler les résultats par la mesure de l'activité du précipité. Ainsi, la matière généralement recueillie sur un filtre était lavée sur ce filtre, les eaux de lavage réunies au filtrat, le mélange acidifié à l'acide chlorhydrique et le polonium extrait de la solution obtenue par la méthode décrite précédemment. Si le précipité était soluble dans un acide, la matière était dissoute sur le filtre et le filtrat analysé. Dans l'hypothèse contraire, le procédé d'analyse, qui m'est apparu le plus recommandable, consiste à traiter le filtre dans une capsule par l'acide chlo-

hydrique concentré et bouillant en présence d'une lame d'argent du type de celles utilisées pour les mesures ; la lame s'active ; après lavage à l'eau, son activité est mesurée. J'ai vérifié dans de nombreux cas que le résidu, évaporé à sec, est peu actif. On peut considérer, alors, les nombres obtenus comme susceptibles de contrôler ceux qui expriment l'activité de la phase liquide analysée.

Classification des réactions d'entraînement du polonium.

Les réactions analytiques des métaux, considérées dans leur rapport avec une étude chimique du polonium, se groupent dans les cadres d'une classification naturelle, le polonium, associé à ces métaux au cours de ces réactions, précipitant plus ou moins complètement ou ne précipitant pas, avec les composés insolubles formés, selon la nature de ces composés et celle du milieu ambiant.

J'ai précisé ces cadres par une détermination numérique des constantes qui définissent, dans chaque cas, l'entraînement de la substance active par la matière qui précipite et en étudiant les variations de cette constante avec la masse de l'entraîneur (tableau I).

A) *Technique expérimentale.* — Le principe de cette technique a été déjà décrit. Voici quelques détails relatifs à chaque expérience.

1° Préparation des solutions initiales. Le bismuth était pesé sous forme de nitrate acide, le plomb et l'argent à l'état de nitrate ; les sels de mercure, d'or, et de fer utilisés furent les chlorures, mercurique, aurique et ferrique et le composé de tellure, l'acide tellureux ; pour le dosage du cuivre, j'ai eu recours à une pesée directe de ce métal sous forme de tournure ultérieurement dissoute dans l'acide nitrique ; le résidu, évaporé à sec, était repris par l'acide chlorhydrique.

Très généralement, la matière première était dissoute dans un volume donné d'eau distillée (sels d'argent, de plomb, etc.) ou d'acide chlorhydrique (sels de bismuth, acide tellureux).

2^o Réactifs. Dans le but d'éviter la présence de silice et de carbonate dans les solutions de soude, je préparais ce réactif chaque jour à partir de l'élément sodium traité dans une capsule d'argent par l'eau distillée. L'eau et l'acide chlorhydrique étaient purifiés par distillation.

3^o Séparation des phases. Le procédé de filtration fut le plus généralement employé; cependant, pour des raisons déjà indiquées, j'ai décanté le liquide lorsque le réactif était l'ammoniaque. Une difficulté s'est présentée lorsque j'ai étudié la précipitation du polonium avec un hydrate métallique, sous l'action d'une lessive de soude concentrée qui attaque les filtres; étant donné la viscosité du liquide et la ténuité des matières précipitées, on pouvait craindre que des causes d'erreur notables fussent introduites dans la marche des expériences, du fait de l'emploi, nécessaire semblait-il, d'un procédé de décantation pour la séparation des phases. J'ai constaté que cette séparation peut être effectuée par une méthode de filtration, à condition d'étendre d'eau le mélange avant de le jeter sur un filtre; une étude préliminaire a démontré que les nombres expérimentaux obtenus sont sensiblement les mêmes, lorsque, dans des circonstances identiques, la solution à analyser est étendue puis filtrée, ou bien décantée; les résultats sont cependant plus fidèles dans le premier cas et c'est pour cette raison que la méthode de filtration a été retenue.

4^o Analyse des phases. Chaque fois que le polonium se concentrait presque totalement avec le précipité, la recherche de cet élément, dans la phase liquide finale, a seule été poursuivie; dans les expériences décrites cette recherche ne présentait pas de difficultés spéciales. J'ai dosé le polonium contenu dans le chlorure, ou le sulfate de plomb, et dans le chlorure d'argent en utilisant la méthode générale d'analyse

TABLEAU I

Classification des réactions d'entraînement du polonium.

Précipités	Phase liquide (1)	Δ_T	Observations
0 mg. 1 Bi²S³ 1 mg. sulfure Bi Cu Hg	1 HCl »	0,998 > 0,990	
1 mg. Te métal. 1 mg. Au métal	» »	0,990 0,992	Précipitation par SnCl ²
1 mg. 3 Bi(OH) ³ 0 mg. 6 Fe(OH) ³	0,8 NaOH »	0,980 0,992	
1 mg. 3 Bi(OH) ³ 13 mg. 0 » 0 mg. 6 Fe(OH) ³ 6 mg. 0 »	1,8 NaOH » » »	0,800 0,980 0,960 0,990	
91 mg. PbCl ² . 82 mg. AgCl. 91 mg. PbCl ² . 82 mg. AgCl. 164 mg. »	0,22 NO ³ H + 0,44 ClH 0,19 » + 0,47 » 0,22 » + 0,11 » 0,19 » + 0,14 » 0,39 » + »	0,130 0,140 0,200 0,230 0,750	
180 mg. SO ⁴ Pb 360 mg. »	0,4 NO ³ H 0,8 »	0,300 0,320	Le plomb à l'état de nitrate était précipité par SO ⁴ H ² sans excès de réactif.
91 mg. PbCl ² . 246 mg. AgCl.	0,22 NO ³ H + 3,24 HCl 0,28 » + 3,0 »	0,180 0,220	
1 mg. 3 Bi(OH) ³ »	1 NH ⁴ (OH) 7 »	0,970 »	

(1) La composition de la phase liquide est indiquée en millimolécules grammes par cm³.

d'une matière solide : traitement des filtres par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant en présence d'une lame d'argent.

5° Remarque sur l'étude des systèmes polonium, chlorure d'argent. Les opérations ont été effectuées à l'abri de la lumière, afin d'éviter toute altération de la matière en expérience.

B) *Résultats expérimentaux.* — Au cours de certaines réactions, l'entraînement du polonium par le composé insoluble qui se forme est presque total, même lorsque la masse m de ce composé est à la limite de celles qu'on peut observer. Pratiquement, la constante Δ_T , spécifique de ces réactions, est indépendante de m . Dans ce groupe il convient de ranger la précipitation à l'état de sulfure de divers métaux en solution acide et la formation d'hydrates métalliques en milieu sodique sans excès notable de réactif.

Certaines réactions chimiques doivent être classées ensemble dans un deuxième groupe parce que le taux de précipitation du polonium avec le composé insoluble, caractéristique de ces réactions, dépend de la masse de ce composé. Ainsi en milieu sodique de titre élevé en ions OH, la constante Δ_T , qui mesure l'entraînement du polonium par un hydrate peu soluble dans la soude concentrée, est presque égale à 100 o/o si la masse de l'entraîneur excède 3 mg. ; mais est nettement inférieure à cette valeur dans le cas contraire.

J'ai étudié les variations de Δ avec m dans un cas bien défini : l'entraîneur est l'hydrate ferrique et le milieu ambiant un volume fixe (3 cm³) d'une solution sodique de titre $n = 3,4$ normal ; m et Δ sont liés par la relation :

$$\frac{X_p}{X_d} = \Delta \neq 12 m^{1,5}$$

m étant exprimé en mg. Comme autre exemple de réaction

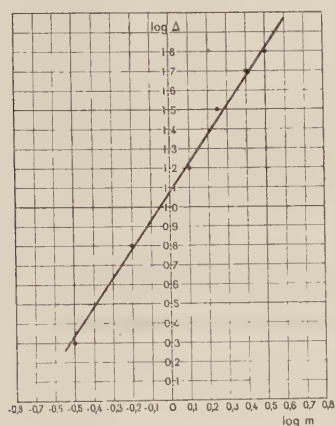


Fig. 1.

Entraînement du polonium par une masse variable de $\text{Fe}(\text{OH})^3$ en milieu sodique du titre fixe $n = 3,4$ normal.

TABLEAU II

Entraînement du polonium en milieu sodique de titre fixe par une masse variable de $\text{Fe}(\text{OH})^3$.

Masse de $\text{Fe}(\text{OH})^3$ en milligrammes m	Log m	Δ o/o	Log Δ
3,0	0,50	66	1,8
2,4	0,40	52	1,7
1,8	0,25	35	1,5
1,2	0,10	17	1,2
0,6	— 0,20	7	0,8
0,3	— 0,50	2	0,3

du même type, on peut citer la précipitation, sans excès notable de réactif, des chlorures peu solubles. J'ai signalé dans une note l'entraînement du polonium par un précipité de 100 mg. de chlorure d'argent formé à l'intérieur d'une phase liquide dont le volume n'excède pas 3 cm³.

TABLEAU III

Entraînement du polonium par le sulfate du plomb.

Masse (NO ³) ² Pb en mg dans la solution initiale	Masse SO ⁴ Pb formé en mg	Δ_T	Δ_T moyen
5	4,5	0,77	0,77
{ 20	18,0	0,60	{ 0,58
20	18,0	0,57	
20	18,0	0,57	
60	54,0	0,40	
{ 100	90,0	0,26	{ 0,31
100	90,0	0,36	
160	144,0	0,32	
{ 200	180,0	0,25	{ 0,30
200	180,0	0,36	
300	270,0	0,34	
400	360,0	0,32	0,32

Il convient de placer à part, dans un troisième groupe, certaines réactions au cours desquelles le polonium n'est jamais entraîné que très partiellement par la matière solide qui prend naissance. Ainsi l'argent, séparé de ses solutions de nitrate par un excès suffisant d'acide chlorhydrique, est pratiquement inactif. De même les sulfates insolubles sont, en milieu acide, de mauvais entraîneurs du polonium. Si, au cours d'expériences successives, des masses croissantes de nitrate de plomb en solutions actives presque neutres sont transformées en sulfate, par l'addition au liquide d'une quantité d'acide sulfurique, juste suffisante pour réaliser la transformation, la quantité relative de polonium fixée, dans ces conditions, par le précipité de sulfate de plomb est toujours minime ; elle décroît d'ailleurs avec la masse de ce

précipité, pour tendre vers une limite, lorsque cette masse atteint la valeur 90 mg.

En résumé, les diverses réactions analytiques des métaux peuvent être divisées en trois catégories. Certaines sont aussi de véritables réactions du polonium et d'autres méritent le nom de pseudo-réactions de cet élément, parce que la matière active accompagne toujours les combinaisons insolubles formées au cours des premières et que la précipitation simultanée des éléments entraîneurs et entraînés, caractéristique des secondes, est conditionnée par la masse du précipité. Enfin les réactions du troisième genre ne sont pas des réactions du polonium puisque les composés actifs et inactifs se séparent.

On remarquera que les modalités de l'entraînement du polonium dépendent de la composition qualitative et quantitative du milieu ambiant. Je me suis proposé de préciser cette dépendance dans deux cas simples.

Entraînement du polonium par un métal précipité avec un excès de réactif.

Il était intéressant d'étudier l'entraînement du polonium par une masse m , d'un métal précipité sous forme de composé peu soluble avec un excès de réactif de concentration variable.

Etude comparée de l'entraînement du polonium par une matière solide en milieu basique et par le chlorure d'argent en milieu chlorhydrique. — J'ai comparé l'entraînement du polonium par les hydrates bismuthique et ferrique, en milieu sodique, et par le chlorure d'argent, en milieu chlorhydrique. Cette étude a été complétée par celle de l'adsorption du polonium, dissous dans une lessive de soude, par un échantillon de charbon animal. Dans ces expériences,

les conditions de masse d'entraîneur, de volume, et d'activité totale des systèmes étaient constantes ; la concentration des phases liquides, en molécules de soude ou d'acide chlorhydrique libre, variait.

A) *Remarques d'ordre technique.* — La marche de chaque expérience, le détail des matières premières employées sont connus. Je me borne à donner quelques indications particulières à ces expériences.

1^o Titrage des réactifs. J'ai titré les solutions de soude pure par comparaison avec l'acide chlorhydrique normal à l'aide de la phthaléine du phénol. Le titre x d'une solution fraîchement préparée, déterminé par quatre mesures, variait en général entre 5 et 6 molécules-g. par litre. Au moyen d'une pipette graduée au centième de cm^3 , je prélevais $n \text{ cm}^3$ de liquide, c'est-à-dire $n x$ millimolécules-g. de soude, afin de les répartir selon une proportion choisie à l'avance dans un certain nombre de flacons ; par dilution de la matière, je préparais des solutions A, B, C, etc. de titre connu, qui étaient immédiatement utilisées. Dans le but de réduire les erreurs possibles sur le dosage de ces solutions, quelques jours plus tard je recommençais les expériences au moyen d'une lessive fraîche.

2^o Remarque sur l'adsorption du polonium par le charbon. On sait que le pouvoir adsorbant d'un échantillon de charbon dépend de l'origine de ce charbon (sang, os, sucre) ; qu'il varie notablement avec le traitement que la matière poreuse a subi en vue d'une purification. J'ai vérifié ce fait très général dans le cas particulier où la matière adsorbée est du polonium en solution sodique. Je remercie M. le professeur Urbain qui m'a procuré quelques grammes de charbon purifié dans son laboratoire ; les expériences définitives, dont les résultats sont rapportés dans ce mémoire, ont été faites avec cet échantillon.

Voici la marche d'une expérience : 3 cm^3 d'une solution de

soude de titre connu étaient introduits dans une capsule de porcelaine ; on adjoignait au liquide une goutte de solution titrée de polonium et le mélange était homogénéisé avec une baguette de verre, puis on ajoutait la matière adsorbante pesée à la balance Curie et le contact intime des phases était assuré pendant un temps rigoureusement constant (un quart d'heure), au moyen d'un agitateur. Ce délai d'un quart d'heure, recommandé par Ostwald ⁽¹⁾ à propos d'expériences similaires, a semblé suffisant pour assurer l'adsorption maxima de la substance active ; en toute hypothèse, puisque le temps d'agitation était le même dans toutes les expériences, les nombres obtenus traduisent un phénomène parfaitement déterminé. L'analyse du charbon a été faite par l'emploi de la méthode habituelle : traitement par l'acide chlorhydrique concentré et chaud : l'inactivité absolue des résidus de ce traitement a toujours été vérifiée.

B) *Résultats généraux.* — Le fait le plus général, que mettent en évidence les expériences décrites dans ce paragraphe est le suivant :

(1) OSTWALD, *Manipulations de chimie colloïdale*, page 131.

Entraînement du polonium en milieu sodique de titre va

Titre de la solution finale en millimolécules grammes par cm ³	Δ_1 relatif à 1 mg 3 Bi(OH) ₃	$\frac{1}{\Delta_1}$ o/o	Log $\frac{1}{\Delta_1}$	Δ_2 relatif à 3 mg. 9 Bi(OH) ₃	$\frac{1}{\Delta_2}$
0,3					
0,8					
{ 0,8	44	2,2	0,34		
{ 0,8	44	2,2	0,34		
1,1	17	5,9	0,77		
1,3					
{ 1,3	12,3	8,1	0,91		
{ 1,3	12,3	8,1	0,91		
1,4	9,2	10,8	1,03		
1,4					
1,5	6,8	14,6	1,16	7 ¹	1,
1,5					
1,6					
1,8					
1,8					
{ 1,9	4,9	20,4	1,31		
{ 1,9	4,9	20,1	1,30		
{ 1,9	4,5	22,2	1,35		
1,9					
1,9				23	4,
{ 2,1	1,8	53,0	1,72		
{ 2,1	2,8	35,0	1,54		
2,1					
2,1					
2,2					
2,3				13,3	7,
2,3	1,4	69,0	1,84	7,6	12,
2,5					
2,6					
2,8					
2,8				7,5	13,
2,9					
3,1					
3,4					
3,4				5,0	20,
{ 3,4					
{ 3,4					
3,5					
3,5					
3,6				3,9	25,
3,8					
{ 3,9					
{ 3,9					
{ 3,9					
4,1					
{ 4,2					
{ 4,2					
4,4					
5,5					

hydrates bismuthiques et ferriques et par le charbon.

Δ^3 relatif à 0 mg. 6 $\text{Fe}(\text{OH})^3$	$\frac{1}{\Delta_3}$ o/o	$\text{Log } \frac{1}{\Delta_3}$	Δ_4 relatif à 10 mg. charbon	$\frac{1}{\Delta_4}$ o/o	$\text{Log } \frac{1}{\Delta_4}$
333 125	0,3 0,8	— 0,52 — 0,10			
			15,3	6,5	0,80
41 23	2,4 4,3	0,40 0,62	9,7	10,3	1,00
			6,7	14,9	1,17
19	5,2	0,72	4	25,0	1,40
			3,8	3,0	1,48
12,5 13,5	8,0 7,4	0,9 0,9	2,1 1,5	47 64	1,67 1,80
			1,5	64	1,81
7,3 7,3	13,7 13,7	1,14 1,14	1,8	53	1,72
			1,4 1,6	67 61	1,82 1,79
7,3 8,3 4,5	13,7 12,0 22,0	1,14 1,08 1,34	1,4 1,4 1,3 0,9	67 72 77 112	1,83 1,86 1,89 2,04
2,5	40,0	1,6			

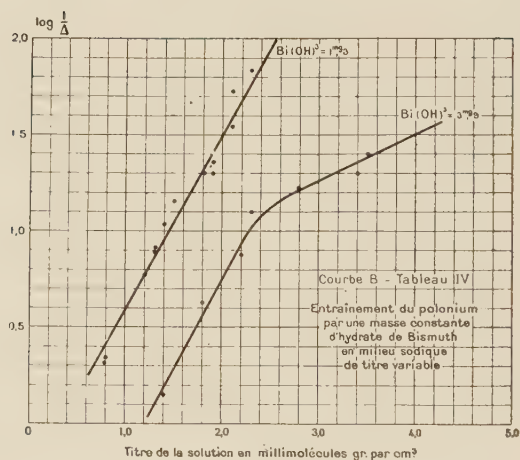


Fig. 2.

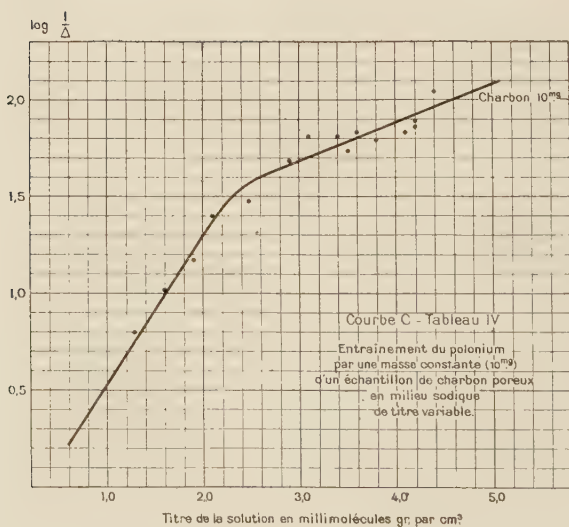


Fig. 3.

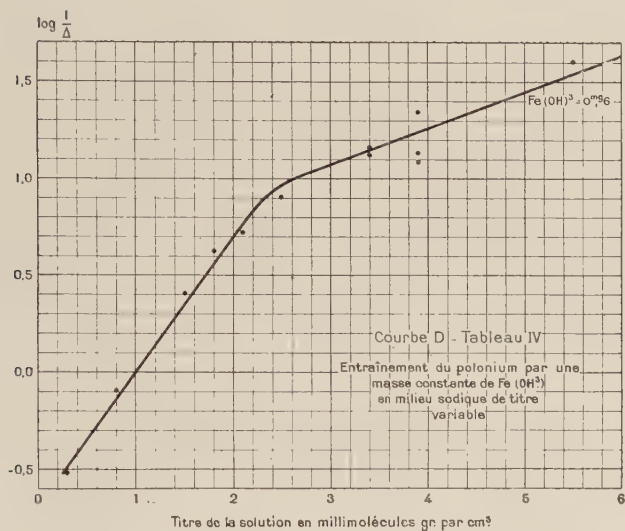


Fig. 4.

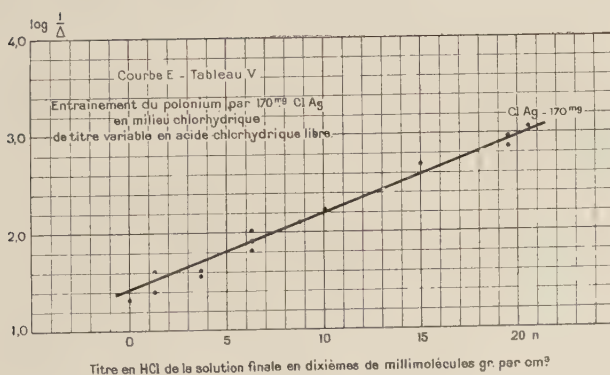


Fig. 5.

TABLEAU V

Entraînement du polonium par 170 mg ClAg en milieu chlorhydrique de titre variable en acide chlorhydrique libre.

Titre de la solution finale en dixièmes de milli- molécules gr. d'HCl libre par cm ³	Δ	$\frac{1}{\Delta}$ o/o	$\text{Log } \frac{1}{\Delta}$
0	5,00	20	1,30
{ 1,3	4,00	25	1,40
{ 1,3	2,40	40,8	1,60
{ 3,7	2,70	36,0	1,56
{ 3,7	2,50	39,0	1,59
{ 6,3	1,17	85,0	1,93
{ 6,3	1,50	64,0	1,80
{ 6,3	0,90	108,0	2,03
8,7	0,70	132,0	2,12
10,0	0,60	163,0	2,21
15,0	0,20	484,0	2,68
{ 19,0	0,10	900,0	2,95
{ 19,0	0,12	733,0	2,86
21,0	0,09	1150,0	3,06

La quantité de polonium entraînée par une masse constante de fer, de bismuth ou d'argent, séparés complètement d'un volume donné de leurs solutions d'activité déterminée — le bismuth et le fer à l'état d'hydrate, l'argent sous forme de chlorure — est une fonction décroissante du nombre de molécules de soude ou d'acide chlorhydrique libre que les systèmes réalisés contiennent. Le coefficient d'adsorption du polonium, dissous dans une lessive de soude, par une masse fixe de charbon animal, décroît lorsque la concentration de cette lessive en molécules de soude croît.

Ces faits peuvent être représentés graphiquement : j'ai porté en abscisses la concentration moléculaire n du réactif en excès dans les phases liquides finales des divers systèmes

obtenus, et en ordonnées les logarithmes de $\frac{1}{\Delta}$. Bien que les courbes construites ne semblent pas susceptibles d'une interprétation mathématique simple, du moins sont-elles significatives, parce que graphiquement analogues; elles manifestent donc un fait important: l'analogie des lois qui déterminent, dans des circonstances de milieu pareilles, l'adsorption du polonium par une matière inerte et l'entraînement de ce corps par une matière formée par voie chimique. Il semble donc que les modalités de ces phénomènes particuliers soient indépendantes, pratiquement, de la nature chimique de l'entraîneur, mais qu'elles dépendent surtout de la composition du milieu ambiant. J'ai cherché à préciser ce rôle du milieu par quelques expériences nouvelles.

TABLEAU VI

Entraînement du polonium par 170 mg. de ClAg. L'argent est précipité par un mélange d'une quantité fixe de ClH = 1,1 millimolécules gr. et d'une quantité variable de chlorures alcalins = n.

NaCl utilisé en dixièmes de millimolécules grammes	KCl utilisé en dixièmes de millimolécules grammes	Δ
8		3,0
12		1,0
16		1,4
16		0,8
23		0,4
28		0,3
	4	2,5
	6	1,7
	10	1,5
	14	0,7
	18	0,5

Entraînement du polonium par le chlorure d'argent précipité par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorures alcalins. — L'argent était séparé, sous forme de chlo-

rure, d'une solution active de nitrate, traitée par un réactif mixte composé d'acide chlorhydrique et de chlorures alcalins ; dans des expériences successives, la teneur de ce réactif en acide était constante ; celle en chlorure de sodium, ou de potassium, variait. La constante Δ diminuait très rapidement lorsque ce dernier facteur croissait. Ainsi, c'est aux ions Cl , qu'il convient d'attribuer l'inaptitude des chlorures insolubles à entraîner le polonium dans certaines circonstances. Cette conclusion a reçu une véritable confirmation du fait que la constante Δ , caractéristique de ces réactions, est indépendante dans une large mesure du moins, de la présence, ou de l'absence, d'acide nitrique libre dans le milieu ambiant.

Entraînement du polonium par un métal partiellement séparé d'une solution active.

La précipitation simultanée de deux éléments — actif et inactif — en solution, est souvent conditionnée, nous l'avons vu, par la concentration du réactif utilisé dans le but de déterminer cette précipitation. On pouvait se demander quelle serait la distribution de la matière active entre les phases du système obtenu, lorsque le métal entraîneur n'est que partiellement séparé de sa solution, sous l'action d'un réactif employé en quantité insuffisante pour réaliser sa transformation totale en un composé insoluble.

Fajans, Ebler et von Rhyn ⁽¹⁾ et d'autres auteurs ont observé que dans de telles circonstances, le plus souvent, la matière active ne précipite, elle aussi, que partiellement. Bien que cette importante remarque n'ait pas été énoncée par leurs auteurs sous une forme très générale je la désignerai par l'expression simplifiée : loi des précipitations incomplètes.

⁽¹⁾ EBLER et VON RHYN. *Ber. der Deuts. Chem. gesell.*, t. LIV, année 1921.

Dans le but de vérifier cette loi, j'ai étudié la précipitation du polonium avec divers métaux (bismuth, or, tellure, cuivre) partiellement séparés à l'état de sulfure de leurs solutions dans l'acide chlorhydrique normal. Je me suis proposé de déterminer la relation numérique qui lie les pourcentages d'éléments — actif et inactif — qui précipitent simultanément, lorsque les conditions de masse totale de ces éléments et celles de volume des systèmes réalisés sont fixées ($V = \text{cm}^3$). J'ai choisi pour une comparaison une même masse de bismuth, de cuivre, de tellure, d'or ($m = 5 \text{ mg.}$).

A) *Technique expérimentale.* — La préparation des solutions initiales ne différait en rien de celle qui avait été réalisée lors d'une étude antérieure : précipitation du polonium avec divers métaux totalement séparés de leurs solutions sous forme de sulfure.

Au cours de ces nouvelles expériences décrites dans ce paragraphe, on soumettait les solutions à une action rapide de l'hydrogène sulfuré, de sorte que la saturation du liquide actif par le gaz fut toujours évitée ; après 24 heures, les systèmes étant analysés. En principe, je dosais le polonium, contenu dans une phase, par la méthode habituelle et, l'élément associé dans l'autre, en utilisant un procédé colorimétrique.

1° *Système polonium-bismuth.* — J'ai mesuré la quantité de bismuth précipité et celle de polonium contenu dans la phase liquide finale. Le précipité était dissous sur le filtre par l'acide nitrique et le dosage du bismuth, dans la solution obtenue, effectué par la méthode d'Aubry ⁽¹⁾ utilisée en médecine et basée sur la formation d'un composé complexe : l'iodure double de quinine et de bismuth. A un volume de 1 cm^3 d'une solution de bismuth dans l'acide nitrique à 10 o/o sont ajoutés successivement 1 cm^3 des solutions aqueuses suivantes : gomme arabique, chlorhydrate de quinine et iodure de potassium. Le composé complexe obtenu

(1) *J. P. C.*, 7^e série, 28, 1923, p. 215.

de couleur rouge brique, très insoluble, est stabilisé dans le liquide par la gomme arabique; les pseudo-solutions sont comparées, dans un colorimètre à prisme, à des étalons; par cette méthode le centième de mg. d'élément recherché dans 5 cm³ de liquide peut être apprécié facilement.

2^o Système polonium-cuivre. — Le polonium et le cuivre contenus dans les deux phases pouvaient être facilement séparés et dosés. Le précipité dissous dans l'acide nitrique était additionné de 1 mg. de nitrate acide de bismuth puis d'ammoniaque; le bismuth, transformé en hydrate, entraînait le polonium qui pouvait être séparé du cuivre; on dissolvait dans l'acide chlorhydrique l'hydrate de bismuth actif recueilli sur un filtre et le polonium était extrait de cette solution par dépôt électrochimique sur l'argent. Les solutions de cuivre, sous forme de complexe cuproammoniacal étaient comparées à des étalons; cette méthode colorimétrique de dosage du cuivre est assez précise lorsque les concentrations de l'élément dosé sont de l'ordre du dixième de mg. par cm³. C'est pourquoi, dans les mesures que j'ai été amené à faire, j'ai dilué les solutions d'un bleu trop intense pour être directement étudiées, et recherché le cuivre dans une fraction connue de ces solutions étendues.

Cette méthode a été utilisée également pour l'analyse de la phase liquide du système polonium-cuivre.

3^o Système polonium-tellure. — Le précipité de sulfure de tellure actif était traité par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, qui dissolvait la totalité du polonium et aussi une petite quantité de tellure; la liqueur étendue d'eau était additionnée de chlorure d'hydrazine, de sorte que l'élément inactif précipitait à l'état métallique et que le polonium restait dans la solution; il pouvait en être extrait par dépôt sur l'argent. Une autre technique a été également employée. Il a été reconnu que le polonium en solution acide et en présence d'acide tellureux se dépose sur le tellure métal. D'autre part, le tellure en milieu chlorhydrique se dépose également

sur une lame d'argent sous forme d'un enduit noir très adhérent. De telles lames ont été préparées et utilisées pour la recherche directe du polonium dans les solutions obtenues au cours du traitement d'un précipité de sulfure de tellure actif par l'acide chlorhydrique.

L'acide tellureux, en solution dans la phase liquide finale, a été dosé par un procédé calqué sur une méthode appliquée au sélénium : on sait qu'un composé de tellure, en solution chlorhydrique assez concentrée, est partiellement réduit sous l'action d'iodure de potassium ; de l'iode est mis en liberté ; la précipitation de ce corps peut être indéfiniment retardée par l'addition de glycérine aux produits de la réaction ; on obtient des solutions de teinte acajou plus ou moins accusée, parfaitement stables et susceptibles d'être utilisées pour un dosage du tellure qu'elles contiennent.

En résumé, au cours de cette étude, le polonium a été dosé dans le précipité et le tellure dans la solution finale des divers systèmes étudiés.

4° Système polonium-or. — Pour l'étude de ce système la méthode employée ne se distingue pas de celle qui vient d'être décrite, si ce n'est que l'or en solution a été dosé par le procédé au formol.

B) *Résultats expérimentaux.* — Les résultats mis en évidence par cette étude peuvent être représentés par des courbes. On a porté en ordonnée le pourcentage de polonium entraîné et en abscisse le pourcentage de métal inactif transformé en sulfure.

La loi des précipitations incomplètes est vérifiée. Alors qu'une trace de bismuth, en solution chlorhydrique, entraîne presque complètement le polonium qui lui est associé, une quantité notable de cette matière ne fixe, en se formant, qu'une fraction de l'activité dissoute, si le bismuth n'a été que partiellement transformé en sulfure.

2° La constante Δ_T , caractéristique des diverses expérien-

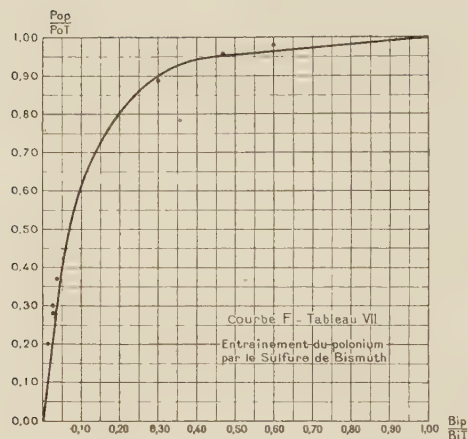


Fig. 6.

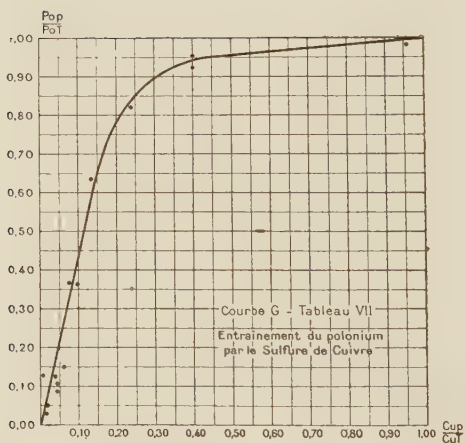


Fig. 7.

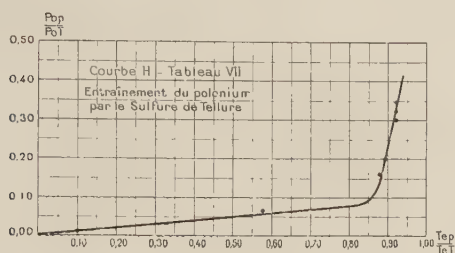


Fig. 8.

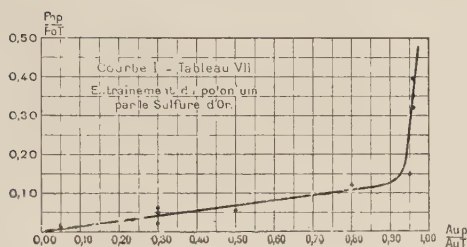


Fig. 9.

TABLEAU VII

*Précipitation partielle du polonium
et de quelques métaux à l'état de sulfures.*

Tellure $\frac{Te_p}{Te_T}$	Δ_T	Or $\frac{Au_p}{Au_T}$	Δ_T	Cuivre $\frac{Cu_p}{Cu_T}$	Δ_T	Bismuth $\frac{Bi_p}{Bi_T}$	Δ_T
0,100	0,010	0,050	0,015	0,015	0,030	0,015	0,200
0,580	0,065	0,300	0,020	0,020	0,050	0,030	0,280
0,880	0,160	»	0,050	0,045	0,085	»	0,300
0,890	0,200	»	0,060	»	0,105	0,040	0,370
0,920	0,350	0,500	»	»	0,125	0,300	0,890
»	0,370	0,800	0,120	0,060	0,150	0,470	0,960
»	0,395	0,950	0,150	0,075	0,365	0,600	0,980
		0,960	0,320	0,100	0,360		
		»	0,350	0,140	0,635		
		»	0,395	0,240	0,820		
				0,400	0,925		
				»	0,950		
				0,960	0,985		

ces décrites, dépend essentiellement de la nature du métal entraîneur.

La loi des précipitations incomplètes n'est pas applicable à tous les systèmes possibles. Lorsque le milieu ambiant contient de l'ammoniaque libre, elle n'est jamais vérifiée, que l'entraîneur soit du sulfure de cuivre ou du chlorure d'argent. Exemple : une solution active de quelques mg. de cuivre dans l'ammoniaque, soumise pendant un temps très court à l'action de l'hydrogène sulfuré, perd presque toute son activité, même si le liquide traité reste très vivement coloré. Dans une expérience précise, la fraction minimale de cuivre précipitée dans ces conditions fut recueillie, puis, après transformation en nitrate, dissoute à nouveau dans l'ammoniaque; cette deuxième solution fut débarrassée, cette fois, du cuivre, par un traitement suffisant au gaz sulfhydrique. Dans ces deux expériences complémentaires, le taux de précipitation du polonium, avec une même masse de matière, a été trouvé identique soit 97 o/o.

Conclusions générales.

L'étude expérimentale précise de quelques réactions d'entraînement du polonium a prouvé que les modalités de ces réactions dépendent de la nature et, en général, de la masse des composés entraîneurs et de la composition du milieu ambiant. Cependant, au cours d'expériences identiques, les écarts enregistrés ont dépassé souvent de beaucoup ceux qu'on pouvait attendre d'après l'évaluation des erreurs de mesure. Lorsque les phénomènes décrits peuvent être représentés par des courbes, les points représentatifs se groupent à l'intérieur d'une zone parfaitement délimitée, mais assez large. Il est probable que ces irrégularités graphiques traduisent l'influence de facteurs mal déterminés dans la répar-

tition du polonium entre les phases d'un système chimique au cours d'une réaction.

Il importait de se rendre compte si la quantité totale de polonium en expérience pouvait figurer au nombre de ces facteurs. On sait que, très généralement, l'entraînement d'une matière par une autre dépend de la masse totale de matière entraînable en expérience.

J'ai fait quelques expériences dans le but de donner une réponse à cette question et de préciser ainsi le sens des coef-

TABLEAU VIII

Variations de l'entraînement du polonium dans quelques circonstances avec la masse totale de polonium en expérience.

Sel dissous	Masse du sel dissous	Réactif	X_T ⁽¹⁾	$\frac{\Delta_T = X_p}{X_T}$
NO ³ Ag	200 mg. dans 2 cm ³ H ² O	1 cm ³ HCl 1,5 n	0,08	0,80
»	»	»	0,14	0,78
»	»	»	0,75	0,80
»	»	»	10,30	0,79
(NO ³) ³ Pb	»	1 cm ³ SO ⁴ H ² 1,2 n	2,85	0,29
»	»	»	19,70	0,33
(NO ³) ³ Bi 5H ² O	2 mg. dans 2 cm ³ HCl n	1 cm ³ NH ³ 7 n	5,90	0,95
»	»	»	58,00	0,95
»	2 mg. dans 3 cm ³ HCl n	SH ²	10,00	0,998
»	»	»	330,00	0,998

(¹) Les quantités X_T sont mesurées en u. e. s.

ficients déterminés au cours de cette étude. Dans ces expériences les quantités de polonium variaient entre 0,1 et 300 u. e. s. De sérieuses difficultés techniques limitent la précision des analyses, lorsque la quantité de polonium, contenu dans une solution à étudier dépasse 10 u. e. s., puisque les appareils électrométriques ne permettent pas de mesurer, ainsi que je l'ai indiqué, des courants intenses. Voici la méthode que j'ai employée pour étudier une réaction d'entraînement du polonium, lorsque la quantité totale d'élément radioactif en expérience atteint 300 u. e. s. Je prélevais, au moyen d'une pipette calibrée, un certain nombre n de gouttes d'une solution titrée de polonium, de sorte que l'activité du liquide prélevé était connue. La valeur de cette activité était contrôlée par des mesures pondérales rapides à la balance Curie : le poids m du liquide prélevé et celui p d'une goutte d'activité a étant déterminés, l'activité de la solution avait pour valeur

$$A = \frac{m}{p} a$$

On évaporait à sec cette solution dans une capsule au bain-marie, puis, le liquide inactif, contenant l'élément entraîneur, était introduit dans la capsule ; ce liquide étant toujours acide, le polonium passait en solution. Pour la suite des opérations, on observera que dans les expériences réalisées avec des fortes concentrations de polonium, ce corps précipitait presque totalement avec le composé insoluble. La matière active présente dans la phase liquide finale, se mesurant par x unités pouvait être dosée au moyen de la méthode habituelle, car la valeur de x était toujours de l'ordre de quelques unités ; le pourcentage de polonium précipité avait donc pour valeur le nombre $\frac{A - x}{A}$. Il semble, aux erreurs de mesure près, que la répartition du polonium, dans un système physiquement hétérogène, soit indépendante de la quantité totale X_T de matière active contenue dans ce sys-

tème, lorsque, du moins, cette quantité est comprise dans les limites 0,1 à 300 u. e. s.

Les constantes Δ et Δ_T définies et mesurées au cours de ce travail, sont des constantes moyennes qui expriment, empiriquement, les résultats enregistrés dans la pratique courante. Nous nous proposerons, désormais, de rechercher si ces expressions numériques sont susceptibles d'une interprétation rationnelle.

CHAPITRE II

PARTIE THÉORIQUE ET EXPÉRIENCES DE CONTROLE

Etude des théories de la chimie des radio-éléments.

Une recherche des propriétés chimiques générales d'un radio-élément suppose le bien-fondé d'une hypothèse ferme sur la nature des phénomènes d'entraînement.

J'ai indiqué dans la partie historique les divers développements théoriques faits par certains auteurs sur la chimie des radio-éléments. Je commencerai ce chapitre par un examen plus détaillé de ces théories.

Discussion des règles de Fajans. — 1^o On peut opposer une objection sérieuse à la thèse que toutes les réactions d'entraînement des corps radioactifs sont la conséquence de phénomènes d'adsorption superficielle. Il est certain que le mélange des atomes actifs et inactifs, précipitant ensemble au cours d'une réaction, est homogène lorsque ces atomes sont isotopes; on ne conçoit pas la raison pour laquelle dans le cas général où ces atomes sont chimiquement distincts, ce mélange serait toujours hétérogène.

2^o Les théories de Fajans présentent une singularité qui ne semble pas imposée par l'ensemble de nos conceptions, car elles supposent implicitement que les réactions d'entraînement des matières actives et inactives n'obéissent pas aux mêmes lois : l'entraînement d'un composé par un autre n'est pas, en général, le corollaire de la faible solubilité du composé entraîné dans le milieu ambiant. Ainsi le sulfate ferrique, corps soluble, est entraînable par le sulfate de baryum ;

le cobalt et le nickel, rangés à côté du fer dans la table analytique, précipitent en solution acide avec le sulfure d'étain, etc.

3° Les bases expérimentales de la théorie de Fajans prêtent à certaines observations. Les coefficients caractéristiques des réactions d'un élément radioactif ne varient pas toujours avec les conditions de milieu dans le sens prévu. Ainsi le thorium B, isotope du plomb, en solution franchement acide ou neutre, est, d'après Fajans, entraîné par le chlorure d'argent à peu près dans le même rapport, alors que cependant la solubilité du chlorure de plomb dans l'eau pure ou acidulée n'est pas la même.

On peut aussi objecter à l'interprétation des résultats expérimentaux publiés, le fait que le taux d'entraînement d'une matière active varie le plus souvent avec la masse de l'entraîneur; en effet, les masses de matières insolubles utilisées par Fajans n'ont pas été, en général, précisées et les valeurs numériques de ces éléments du problème, indiquées dans un tableau plus complet, ne sont pas comparables.

Théorie de l'entraînement d'un composé actif par parenté chimique des éléments précipitant ensemble. — A la demande de Mme Curie et de M. Debierne, j'ai cherché à me rendre compte si une telle hypothèse pouvait être justifiée, précisée par mon travail et servir de base à une interprétation rationnelle des réactions du polonium. Cette tentative a nécessité la mise au point de quelques observations.

1° A la notion de deux corps simples, précipitant ensemble en vertu de leur parenté chimique il a semblé utile de substituer celle plus restreinte d'un composé actif entraîné, au cours d'une réaction déterminée, par une matière dont les molécules présentent avec celles du composé entraîné une analogie de structure; les phénomènes d'entraînement sont, en effet, selon toute vraisemblance, la conséquence de réactions intermoléculaires et non interatomiques.

2° Vu l'ignorance dans laquelle nous sommes, dans cette hypothèse, des raisons déterminantes des phénomènes d'adsorption, il est logique d'admettre qu'un précipité, en se formant dans certaines circonstances, soit apte à entraîner une matière active par suite du libre jeu d'un mécanisme complexe; certains atomes actifs accompagnent les atomes entraîneurs parce qu'ils sont engagés les uns et les autres dans des combinaisons analogues; d'autres se fixent ultérieurement à la surface du précipité en vertu d'un effet d'adsorption.

3° Il ne semble pas impossible de discerner parmi les réactions d'entraînement d'un radio-élément celles qui sont véritablement symptomatiques d'une propriété analytique de cet élément. Le critérium qui permettrait en toutes circonstances d'affirmer l'analogie chimique d'un composé actif entraîné et d'une matière entraînante serait, à mon avis, la présence ou l'absence de ce composé à l'intérieur des grains de son support. Bien qu'en première analyse l'usage d'un tel critérium ne semble pas aisé, je montrerai que l'expérience et le calcul sont souvent susceptibles de nous renseigner sur la distribution d'une substance active dans un précipité. Ainsi sera démontré le bien-fondé d'une théorie qui nie l'extrême généralité de l'effet « d'adsorption » dans la genèse des phénomènes d'entraînement, et, d'autre part, seront proposées quelques méthodes aptes à nous faire distinguer, parmi les réactions, celles qui comportent une signification claire en ce qui concerne la personnalité chimique de l'élément actif qui les subit.

Entraînement du polonium par les hydrates métalliques et le charbon en milieu sodique et par le chlorure d'argent en milieu chlorhydrique.

L'entraînement du polonium, dissous dans une lessive de soude, par les hydrates de bismuth ou de fer et par le char-

bon, dépend du titre de cette lessive en ions OH. Les courbes représentant les variations, avec ce titre, des quantités de polonium précipitées, sont, quelque soit l'entraîneur, semblables; cette similitude des graphiques implique l'analogie des phénomènes qu'ils représentent: l'entraînement de l'hydrate de polonium par l'hydrate de bismuth en milieu sodique serait donc un effet d'adsorption.

On peut opposer à cette opinion une critique inspirée par l'étude des variations du coefficient Δ avec la masse M de l'entraîneur lorsque ce corps est de l'hydrate ferrique et le milieu une liqueur sodique de composition fixe (chap. I, § III) Δ et M ne sont pas proportionnels puisqu'ils sont liés par la relation:

$$\Delta = \frac{X_p}{X_d} = \alpha M^\alpha$$

α étant différent de 1. Ce fait semble incompatible avec ce que l'on sait des phénomènes d'adsorption se mesurant par des nombres proportionnels aux surfaces qui les déterminent. Cependant, cette objection se trouve levée, si conformément à une opinion répandue les grains d'un précipité augmentent de grandeur avec la masse de celui-ci. J'ai imaginé une série d'expériences qui ont confirmé le mécanisme entrevu de l'entraînement du polonium par l'hydrate de bismuth en milieu sodique en prouvant que le composé entraîneur, au cours de cette réaction, se comporte comme une matière inerte.

a) Soit un système chimique inactif obtenu par la précipitation d'une masse de bismuth en solution acide sous l'action d'une lessive de soude de titre n ; les phases étant maintenues en présence l'une de l'autre, on ajoute une goutte de solution active de polonium au système qui est ensuite abandonné à lui-même pendant 24 heures; les phases sont alors séparées et leur activité recherchée. On constate que le précipité s'est activé, bien que les grains de cette matière, très peu

soluble dans la soude, soient imperméables au polonium contenu dans un tel liquide ;

b) Deux systèmes chimiques A et B — hydrate de bismuth-soude — sont préparés. Ces deux systèmes sont identiques, si ce n'est que le premier contient du polonium alors que le second est rigoureusement inactif. Le liquide A est décanté et remplacé par un même volume du liquide inactif B, également décanté, de sorte qu'un nouveau système C est constitué ; l'analyse de ce système pratiquée quelques jours plus tard démontre que le polonium, avec le temps, passe partiellement en solution et que le pourcentage de matière active dissoute est approximativement celui qui caractérise le système A. Cette expérience, qui est la réciproque de la précédente, en confirme les conclusions ; on ne comprendrait pas la raison pour laquelle le polonium, associé à l'hydrate de bismuth, serait partiellement soluble dans la soude, si le composé actif était enrobé dans son support ;

c) La solubilité dans la soude, du polonium associé à l'hydrate de bismuth, peut être prouvée par une nouvelle expérience. La matière préparée en milieu sodique (quelques mg.) est recueillie sur un filtre qui est introduit dans un récipient de verre contenant une vingtaine de cm^3 d'une lessive de soude de concentration $2n$ environ. Pendant plusieurs heures le système est mis en communication par l'intermédiaire d'une pipette fine avec une canalisation à air comprimé ; la solution étendue d'eau est ensuite filtrée : on constate qu'elle est activée.

Les considérations qui précèdent impliquent dans l'hypothèse soutenue dans ce mémoire que les hydrates de polonium et de bismuth se distinguent par leurs caractères. Un certain nombre d'expériences nouvelles et anciennes semblent corroborer cette manière de voir.

a) *Expérience d'électrolyse.* — Une solution sodique de polonium de quelques cm^3 de capacité est introduite dans

un récipient de porcelaine et électrolysée; les électrodes sont des feuilles d'or mince de 3 cm. de long sur 0 cm. 5 de large; ces pièces, au moyen de deux fils de cuivre soudés à l'une de leurs extrémités, sont reliées aux pôles d'une pile Leclanché. Si le liquide est voisin de la neutralité, le phénomène de transport est irrégulier; l'anode et la cathode se chargent et l'électrolyse est incomplète. Mais dans le cas où la liqueur active est franchement basique (soude normale), le polonium se dépose sur l'anode totalement. Ainsi on peut admettre qu'en milieu franchement alcalin les corpuscules, auxquels le polonium est associé, se comportent comme des radicaux acides analogues, peut-être, aux ions TeO^3 ;

b) Au cours d'une tentative déjà ancienne de préparation concentrée de polonium — la seule à ma connaissance qui ait été réalisée — Mme Curie et M. Debierne ont constaté un phénomène qui, semble-t-il, implique la solubilité de l'hydrate de polonium dans la potasse et dans la soude. Ces auteurs avaient réussi à concentrer une quantité de polonium de l'ordre du centième de mg. dans quelques mg. de matière constituée essentiellement par du plomb et du bismuth. Au cours d'un traitement de cette matière par la potasse, le polonium suivit partiellement le plomb, contrairement à l'attente des expérimentateurs. Cet accident s'interprète dans l'hypothèse où l'hydrate de polonium est soluble dans la potasse mais, par contre, adsorbable dans ces conditions de milieu par une matière quelconque. On peut prévoir, d'après les formules d'adsorption usuelles, que le pourcentage de polonium adsorbé par ces matières croisse très vite lorsque la quantité totale d'hydrate de polonium en expérience diminue pour tendre vers une masse impondérable.

Le chlorure de polonium. — Les caractères du chlorure de polonium peuvent être prévus par des considérations analogues à celles qui ont permis de préciser les propriétés de l'hydrate de cet élément.

L'entraînement du polonium dans certaines circonstances par le chlorure d'argent est la résultante d'un effet de surface, puisque la courbe, représentant les variations de ce phénomène avec le titre en ions Cl du milieu ambiant, est semblable à celle qui caractérise l'adsorption de ce corps par le charbon en milieu sodique de titre variable. Cette induction a été vérifiée par les travaux de M. J. Brennen ⁽¹⁾ qui a prouvé qu'un précipité de chlorure d'argent et de polonium perd son activité sous l'action d'un traitement par une liqueur chlorhydrique de titre convenable. Ainsi, les chlorures de polonium et d'argent ne présentent aucune analogie chimique ; on peut donc admettre que le chlorure de polonium est soluble dans les acides.

Interprétation théorique de la loi des précipitations incomplètes.

L'examen du comportement du polonium précipitant avec l'hydrate de bismuth ou le chlorure d'argent, a permis de résoudre, dans des cas particuliers, le problème de la distribution d'une matière active dans un précipité, formé à l'intérieur d'un liquide actif et de déduire des résultats obtenus, quelques propositions compatibles avec les idées générales qui inspirent ce mémoire, aussi bien qu'avec les faits. Je me propose d'établir une méthode générale de résolution du problème de la répartition d'un composé actif dans une matière. Cette méthode est basée sur l'étude des précipitations fractionnées du polonium et d'un métal entraîneur, ces deux corps précipitant partiellement à partir d'une phase liquide qui les contient en solution.

Soit une phase liquide contenant en solution des masses X_T et Y_T d'un élément radioactif X et d'un métal Y suscep-

⁽¹⁾ J. BRENNEN, *Thèse de doctorat*, 1925.

tible de l'entraîner, le rapport $\frac{X_T}{Y_T}$ étant un infiniment petit par rapport à Y_T . Supposons que sous l'action d'un réactif AB le corps Y soit partiellement transformé en un composé insoluble de formule AY; les molécules de ce composé se groupent en particules volumineuses qui précipitent. J'ai admis que le corps radioactif X est dans ces conditions transformé en un composé de formule AX; si les molécules AX et AY sont analogues par leur structure, elles s'agglutinaient de sorte que les grains qui prennent naissance seraient comparables à de véritables cristaux mixtes. Cependant ces grains en précipitant fixeraient par un processus tardif d'adsorption sélective superficielle un certain nombre d'ions radioactifs épars dans le milieu ambiant. Ainsi la masse X_p d'élément radioactif associée à la phase solide pourrait être divisée en deux parties : 1° une masse X_{pi} répartie à l'intérieur des grains du précipité et 2° une masse X_{pa} distribuée sur la surface de ces grains. Désignons par Y_p la quantité du corps Y qui a précipité; c'est aussi celle qui a été transformée en composé AY. Les rapports $\frac{X_{pi}}{X_T}$ et $\frac{Y_p}{Y_T}$ représentent respectivement la probabilité qu'un ion du corps X et qu'un ion du corps Y dans la phase liquide initiale entrent en combinaison avec l'ion A du corps AB. On peut admettre que ces expressions sont liées par une relation de proportionnalité

$$\frac{X_{pi}}{X_T} = K \frac{Y_p}{Y_T} \quad (1)$$

K étant un coefficient dont la valeur est comprise entre 0 et 1 et qui mesure l'analogie de structure des corps AX et AY. D'autre part, si dans les expériences successives la composition de la phase liquide ne varie que fort peu, c'est-à-dire, si la masse totale Y_T du corps Y est petite en regard de celle

du solvant (quelques mg. o/o), on peut admettre qu'il existe entre la quantité de polonium adsorbé X_{pa} et la masse m du précipité la relation

$$\frac{X_{pa}}{X_d} = hm^\alpha \quad (2)$$

X_d étant la masse d'élément radioactif qui reste en solution ; c'est en effet une équation de cette forme qui — nous l'avons vu — caractérise l'adsorption d'une matière par un précipité de masse variable à l'intérieur d'un milieu de composition sensiblement fixe.

L'équation 2 peut d'ailleurs s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{X_{pa}}{X_T} = hm^\alpha \frac{X_d}{X_T} \quad (3)$$

Additionnons membre à membre les équations 1 et 3. Il vient, en observant que $X_{pi} + X_{pa} = X_p$

$$\frac{X_p}{X_T} = K \frac{Y_p}{Y_T} + hm^\alpha \frac{X_d}{X_T} \quad (4)$$

Telle est la formule générale qui dans l'hypothèse proposée représente l'entraînement d'une matière active par un métal partiellement précipité à partir d'un liquide actif qui le contenait en solution. Cette formule n'est valable en toute rigueur qu'à la condition expresse que la phase solide soit une substance parfaitement définie.

Entraînement du polonium par les sulfures de bismuth et de cuivre en milieu acide. — J'ai cherché à me rendre compte si une formule du type 4 pouvait représenter les courbes expérimentales obtenues au cours d'une étude de la précipitation simultanée du polonium et de quelques métaux, sous forme de sulfure, en milieu acide.

Dans ce but, j'ai employé une méthode d'approximations successives. Désignons par S l'expression

$$\frac{\frac{X_p}{X_T} - K \frac{Y_p}{Y_T}}{\frac{X_d}{X_T}} = S.$$

Si la formule 4 représente le phénomène qu'elle prétend traduire on a aussi

$$S = hm^\alpha$$

il existe une valeur de K , et une seule, comprise d'ailleurs entre 0 et 1, telle que les quantités $\log S$ et $\log m$ qui lui correspondent soient respectivement l'abscisse et l'ordonnée d'une ligne droite

$$\log S = \log h + \alpha \log m \quad (5)$$

Une construction graphique permet de vérifier cette induction.

Système polonium-bismuth. Les valeurs de K , paramètre arbitraire, étant successivement K_1, K_2, K_3 , etc., représentons par un réseau de courbes les variations de $\log S$ en fonction de $\log m$; les masses m , comptées en mg., expriment les quantités de bismuth élément précipitées et les valeurs de $\log S$ sont déduites de l'examen des courbes expérimentales reproduites dans le chapitre I (paragraphe 7), et qui représentent l'entraînement du polonium par le sulfure de bismuth. On constate que la courbe $K = 0$ (effet isomorphisme nul) s'incurve nettement vers la gauche du plan de la figure, celle numérotée $K = 1$ (effet d'adsorption nul) présente un maximum et s'infléchit vers la droite. La courbe $K = 0,9$, sensiblement rectiligne (tableau n° 9) a pour équation :

$$\log S = \log 3,6 + 1,3 m.$$

Ainsi, entre les quantités $\frac{Po_p}{Po_T}, \frac{Bi_p}{Bi_T}, m$, définies expéri-

mentalement il existe une relation du type 4 qui est la suivante :

$$\frac{Po_p}{Po_T} = 0,9 \frac{Bi_p}{Bi_T} + 3,6 m^{1,3} \frac{Po_d}{Po_T} \quad (6).$$

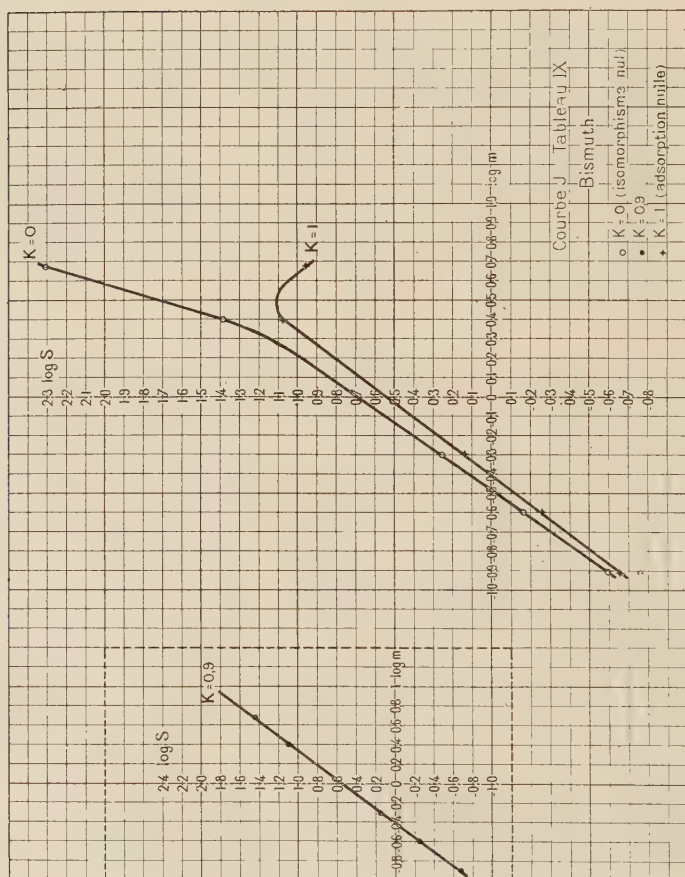


Fig. 10.

TABLEAU IX
Interprétation théorique de la courbe F.

$K = 0$	$\alpha = \frac{Po_p}{Po_T}$	$\frac{Bi_p}{Bi_T}$	$\beta = K \frac{Bi_p}{Bi_T}$	$\alpha - \beta$	$S = \frac{\alpha - \beta}{\frac{Po_d}{Po_T}}$	Log S	m	Log m
	0,200	0,02	0,00	0,200	0,25	— 0,60	0,125	— 0,91
	0,390	0,05	»	0,390	0,66	— 0,18	0,250	— 0,60
	0,615	0,10	»	0,615	1,80	— 0,25	0,500	— 0,30
	0,960	0,50	»	0,960	24,00	1,38	2,500	— 0,40
	0,995	0,95	»	0,995	199,00	2,30	4,750	0,67
$K = 0,9$	0,200	0,02	0,020	0,180	0,22	— 0,66	0,125	— 0,91
	0,390	0,05	0,040	0,350	0,57	— 0,24	0,250	— 0,60
	0,615	0,10	0,090	0,525	1,37	0,14	0,500	— 0,30
	0,960	0,50	0,450	0,510	12,70	1,10	2,500	— 0,40
	0,995	0,95	0,855	0,140	28,00	1,45	4,750	0,67
$K = 1$	0,200	0,020	0,020	0,180	0,22	— 0,66	0,125	— 0,91
	0,390	0,050	0,050	0,340	0,55	— 0,26	0,250	— 0,60
	0,615	0,100	0,100	0,515	1,34	— 0,13	0,500	— 0,30
	0,960	0,500	0,500	0,460	11,50	1,06	2,500	— 0,40
	0,995	0,950	0,930	0,045	9,00	0,95	4,750	0,67

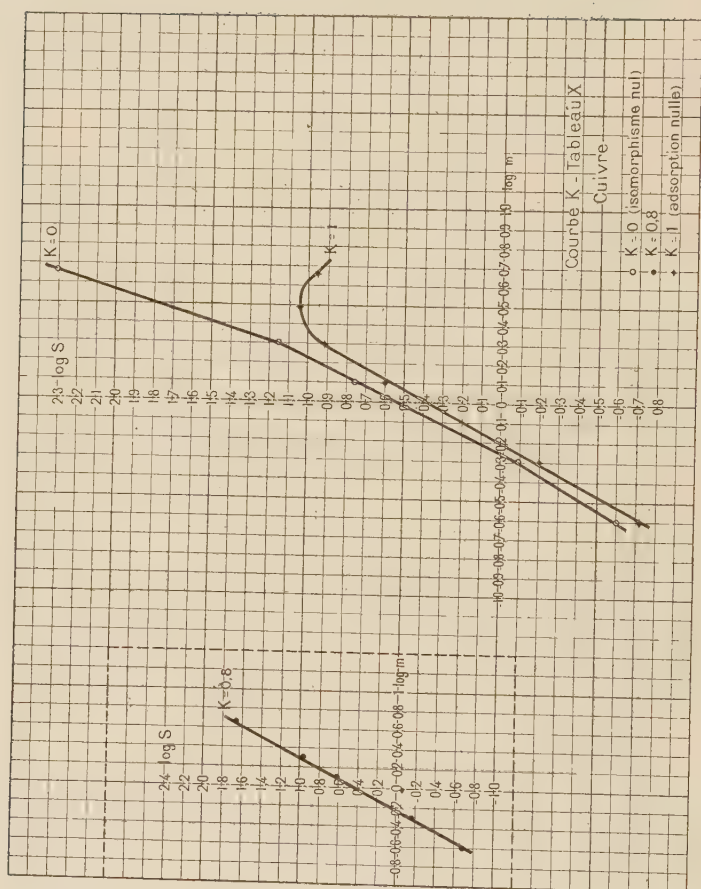


Fig. 11.

Système polonium-cuivre. Par une méthode calquée sur la précédente, il a été trouvé que l'entraînement du polonium par le sulfure de cuivre pouvait être représenté par l'équation

$$\frac{Po_p}{Po_T} = 0,8 \frac{Cu_p}{Cu_T} + 2,6 m^{1,9} \frac{Po_d}{Po_T} \quad (7)$$

TABLEAU X
Interprétation théorique de la courbe G.

$K = 0$	$\alpha = \frac{Po_p}{Po_T}$	$\frac{Po_d}{Po_T}$	$\frac{Cu_p}{Cu_T}$	$\beta = K \frac{Cu_p}{Cu_T}$	$\alpha - \beta$	$S = \frac{\alpha - \beta}{\frac{Po_d}{Po_T}}$	Log S	m	Log m
K = 0	0,20	0,80	0,05	0,00	0,20	0,25	— 0,6	0,25	— 0,6
	0,45	0,55	0,10	»	0,45	0,81	— 0,09	0,50	— 0,3
	0,85	0,15	0,25	»	0,85	5,66	0,75	1,15	0,10
	0,935	0,065	0,40	»	0,935	14,4	1,15	2,00	0,30
	0,995	0,005	0,95	»	0,995	199,00	2,3	4,75	0,66
K = 0,8	0,20	0,80	0,05	0,04	0,16	0,20	— 0,7	0,25	— 0,6
	0,45	0,55	0,10	0,08	0,37	0,67	— 0,17	0,50	— 0,3
	0,85	0,15	0,25	0,20	0,65	4,3	0,63	1,15	0,10
	0,935	0,065	0,40	0,32	0,615	9,4	0,97	2,00	0,30
	0,995	0,005	0,95	0,76	0,235	47,0	1,67	4,75	0,66
K = 1	0,20	0,80	0,05	0,05	0,15	0,19	— 0,72	0,25	— 0,6
	0,45	0,55	0,10	0,10	0,35	0,63	— 0,20	0,50	— 0,3
	0,85	0,15	0,25	0,25	0,60	4,0	0,60	1,15	0,10
	0,935	0,065	0,40	0,40	0,535	8,2	0,91	2,00	0,30
	0,97	0,03	0,63	0,63	0,34	11,0	1,04	3,15	0,49
	0,995	0,005	0,95	0,95	0,045	9,0	0,95	4,75	0,66

Il a été vérifié par une méthode de synthèse que les équations 6 et 7 représentent effectivement les courbes expérimentales qui leur servent de bases. La formule générale 4 peut s'écrire :

$$\frac{X_p}{X_T} = K \frac{Y_p}{Y_T} + hm^\alpha - hm^\alpha \frac{X_p}{X_T}$$

puisque

$$X_d = X_T - X_p$$

Ainsi on a :

$$\begin{aligned} \frac{X_p}{X_T} (1 + hm^\alpha) &= K \frac{Y_p}{Y_T} + hm^\alpha \\ \frac{X_p}{X_T} &= \frac{K \frac{Y_p}{Y_T} + hm^\alpha}{1 + hm^\alpha} \end{aligned} \quad (8).$$

Les valeurs de K, h, α , étant celles imposées par la méthode directe, j'ai comparé les quantités $\frac{X_p}{X_T}$ déduites par le calcul et celles que l'expérience révèle lorsque les quantités $\frac{Y_p}{Y_T}$ sont déterminées. L'accord entre l'expérience et le calcul est satisfaisant.

L'interprétation des formules 6 et 7 est évidente. Les coefficients d'entraînement K du sulfure de polonium par les sulfures de bismuth et de cuivre étant très voisins de 1, on peut dire de ces matières, qu'elles sont analogues ; le sulfure de polonium, peu soluble dans les acides minéraux, est stable. De plus les formules 6 et 7 montrent que les sulfures de bismuth et de cuivre sont aptes à adsorber le polonium en solution dans une liqueur chlorhydrique.

Des expériences nouvelles ont été suggérées par l'examen de ces formules dont le sens physique a été ainsi confirmé. J'ai préparé deux solutions actives A et B de nitrate de bismuth dans l'acide chlorhydrique, les quantités de bismuth dissoutes étant respectivement de 100 mg. et de 1 mg. Je

TABLEAU XI

Vérification de l'équation 6.

$\frac{\text{Bi}_p}{\text{Bi}_T}$	$a = 0,9 \frac{\text{Bi}_p}{\text{Bi}_T}$	m	$\log m$	$1,3 \log m$	$m^{1,3}$	$b = 3,6 m^{1,3}$	$a + b$	$1 + b$	Δ_r calculé $= \frac{a + b}{1 + b}$	Δ_r mesuré
0,015	0,013	0,07	- 1,16	- 1,5	0,03	0,108	0,121	1,108	0,110	0,200
0,030	0,027	0,15	- 0,82	- 1,07	0,09	0,324	0,357	1,324	0,280	0,280 0,300
0,040	0,036	0,20	- 0,70	- 0,91	0,12	0,432	0,468	1,432	0,330	0,370
0,300	0,270	1,50	0,18	0,23	1,70	6,120	6,390	7,120	0,890	0,890
0,470	0,390	2,35	0,37	0,48	3,02	10,87	11,26	11,87	0,95	0,96
0,600	0,540	3,00	0,48	0,62	4,17	15,01	15,55	16,01	0,97	0,98

TABLEAU XII
Vérification de l'équation 7.

$\frac{\text{Cu}_p}{\text{Cu}_T}$	$a = 0,8 \frac{\text{Cu}_p}{\text{Cu}_T}$	m	$\text{Log } m$	$1,9 \log m$	$m^{1,9}$	$b = 2,6 m^{1,9}$	$a + b$	$1 + b$	$\frac{\Delta_T \text{ calculé}}{a + b} - \frac{b}{1 + b}$	$\Delta_T \text{ mesuré}$
0,02	0,016	0,1	- 1	- 1,9	0,01	0,026	0,042	1,026	0,04	0,03 0,03 0,05
0,08	0,064	0,4	- 0,4	- 0,76	0,17	0,44	0,50	1,44	0,34	0,36
0,10	0,08	0,5	- 0,3	- 0,57	0,27	0,70	0,78	1,7	0,45	0,36
0,14	0,112	0,7	- 0,16	- 0,30	0,50	1,3	1,4	2,3	0,60	0,63
0,24	0,19	1,2	0,08	0,15	1,4	3,6	3,8	4,6	0,82	0,82
0,40	0,32	2,0	0,3	0,57	3,7	9,6	9,9	10,6	0,93	0,92 0,95
0,96	0,77	4,8	0,68	1,29	19,5	50,7	51,5	51,7	0,99	0,98

soumettais successivement ces solutions à l'action du gaz sulfhydrique, de sorte qu'une fraction minime du bismuth contenu dans le liquide A se transformait en sulfure, alors que la totalité du bismuth était séparée du liquide B. Je recueillais sur deux filtres les précipités p_A et p_B approximativement de même masse ; ces matières étaient ensuite traitées dans deux récipients différents par un même volume (20 cm³ environ) d'acide chlorhydrique normal traversé par un courant d'air comprimé. Après plusieurs heures de ce traitement, la presque totalité du polonium associé au précipité p_A passait en solution, tandis que l'activité du précipité p_B demeurait invariable.

Ces résultats vérifiés plusieurs fois s'expliquent dans l'hypothèse où l'entraînement du polonium par le sulfure de bismuth est représenté par la formule :

$$\frac{Po_p}{Po_T} = 0,9 \frac{Bi_p}{Bi_T} + 3,6 m^{1,3} \frac{Po_d}{Po_T}$$

Système A. — La formule précédente s'écrit :

$$\frac{Po_p}{Po_T} = 0,009 + 3,6 \frac{Po_d}{Po_T}$$

puisque le pourcentage de bismuth précipité $\frac{Bi_p}{Bi_T}$ est alors

$\frac{1}{100}$. Le terme 0,009 représente le rapport de la quantité de

polonium entraînée par isomorphisme à la masse totale d'élément actif en expérience ; ce terme est donc très petit en

regard de l'expression $3,6 \frac{Po_d}{Po_T}$ qui mesure le pourcentage

de polonium adsorbé, puisque Po_d est nettement différent de zéro ; la presque totalité du polonium entraîné est répartie à la surface de l'entraîneur et peut en être séparée par un traitement à l'acide chlorhydrique.

Système B. — Ce système est caractérisé par le fait que la fraction $\frac{Bi_p}{Bi_T}$ de la formule générale est dans ce cas égale

à 1 (tout le bismuth a été séparé de sa solution); d'autre part la presque totalité du polonium ayant été entraînée, le terme $\frac{Po_d}{Po_T}$ est très petit. L'équation générale s'écrit donc :

$$\frac{Po_p}{Po_T} = 0,9 + \varepsilon$$

ε étant compris entre 0,1 et 0. Presque tout le polonium qui a été entraîné par le précipité est à l'intérieur des grains de ce précipité; l'activité ainsi entraînée est insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Entraînement du polonium par les sulfures d'or et de tellure. — La formule 4 n'est pas applicable à l'entraînement du polonium par les sulfures de tellure ou d'or, car ces composés sont instables dans les conditions opératoires qui caractérisent des expériences de fractionnement, de sorte que la matière qui précipite, au cours de ces expériences, est un mélange indéterminé. En effet, sous l'action de l'hydrogène sulfuré, une solution acide de tellure se trouble, mais la matière insoluble qui se forme est hétérogène; bien que, d'après Berzélius, le composé obtenu réponde à la formule TeS^2 , la plupart des chimistes admettent que ce sulfure se décompose spontanément en tellure et en soufre. De même on sait qu'à l'intérieur d'une solution acide contenant un excès de chlorure d'or, le sulfure aurique se dissocie partiellement en ses éléments, selon une proportion qui dépend de la teneur du système en or dissous.

Ainsi, les courbes expérimentales relatives à l'entraînement du polonium par les sulfures d'or et de tellure ne peuvent être interprétées complètement car l'équation qui les représente est de la forme :

$$\frac{X_p}{X_T} = K \frac{Y_p}{Y_T} + hm^x \frac{X_d}{X_T}$$

K et h étant des fonctions indéterminées des variables.

Cependant à une valeur donnée de ces variables correspondent des valeurs de K et de h qui définissent respectivement le pourcentage de polonium entraîné par isomorphisme et par adsorption au cours d'une expérience précise. Le nombre qui mesure K est alors tel que l'expression :

$$\frac{X_p}{X_T} - K \frac{Y_p}{Y_T}$$

soit positive ou nulle.

Ainsi on a nécessairement :

$$K < \frac{X_p}{X_T} : \frac{Y_p}{Y_T}$$

Les nombres expérimentaux, déduits de l'examen des courbes reproduites dans le chapitre I, prouvent que les

TABLEAU XIII

Entraînement du polonium par les sulfures d'or et de tellure.

$\alpha = \frac{Po_p}{Po_T}$	$\beta = \frac{Te_p}{Te_T}$	$\frac{\alpha}{\beta} (1)$
0,01 0,05 0,23	0,10 0,50 0,90	0,10 0,10 0,26
$\alpha' = \frac{Po_p}{Po_T}$	$\beta' = \frac{Au_p}{Au_T}$	$\frac{\alpha'}{\beta'} (1)$
0,01 0,06 0,26	0,10 0,50 0,95	0,10 0,12 0,27
(1) Les expressions $\frac{\alpha}{\beta}$ et $\frac{\alpha'}{\beta'}$ sont une valeur limite du coefficient K relatif à une expérience.		

valeurs de K ainsi définies sont toujours inférieures à 0,27. Le polonium qui dans les expériences décrites accompagne l'or ou le tellure est essentiellement réparti à la surface des grains de l'entraîneur.

Cette conclusion a été confirmée par une expérience calquée sur celle qui précise le mécanisme de l'entraînement du polonium par le sulfure de bismuth. Un précipité de sulfure de tellure saturé de polonium est soumis pendant plusieurs heures à un traitement par l'acide chlorhydrique normal ; l'activité passe en solution.

Entraînement du polonium en milieu ammoniacal par le chlorure d'argent et le sulfure de cuivre. — La loi des précipitations incomplètes n'est jamais vérifiée en milieu ammoniacal ; ainsi, dans ces circonstances, la valeur du paramètre K de la formule générale 4 est toujours nulle. Ce fait s'explique en admettant l'inaptitude des sels de polonium à former avec l'ammoniaque des composés complexes. Associé au chlorure d'argent ou de cuivre ammoniacaux, le polonium est à l'état d'hydrate, et c'est sous cette forme qu'il est entraîné par les précipités de chlorure d'argent ou de sulfure de cuivre, qui prennent naissance lorsque les complexes en solutions sont partiellement ou totalement dissociés sous l'action d'un réactif approprié ; les matières qui précipitent ensemble n'étant pas analogues, l'entraînement des atomes actifs est exclusivement la conséquence d'un effet d'adsorption.

Etablissement d'un critérium susceptible de définir les propriétés chimiques à l'expérience directe inaccessibles d'un radioélément.

Les considérations théoriques exposées dans ce chapitre semblent donc confirmées.

L'expérience directe et le calcul démontrent, l'un comme l'autre, un fait important : l'activité, qui accompagne un précipité formé à l'intérieur d'une solution active, est parfois répartie exclusivement à la surface de ce précipité, mais dans certaines circonstances les atomes actifs sont enrobés dans les grains de leur support. Ainsi le mécanisme des réactions d'entraînement d'un élément radioactif est complexe.

J'ai supposé que deux matières précipitant ensemble sont chimiquement analogues lorsque leurs molécules sont étroitement associées dans la phase solide. Cette induction conduit à des conceptions vraisemblables sur les caractères analytiques du polonium. Avant de conclure j'ai pensé qu'il était nécessaire de montrer que l'hypothèse proposée est en accord avec l'ensemble de nos connaissances. Elle explique en particulier les faits mis en lumière par Fajans. Si le sulfate de plomb entraîne le radium à l'exclusion du radiobismuth, c'est parce que les sulfates de plomb et de radium sont isomorphes et que le composé analogue de bismuth se distingue par sa forme des composés insolubles de l'ion SO_4^{2-} .

Les conceptions qui précèdent permettent de proposer une méthode générale de recherche des caractères analytiques d'un radioélément. Etant donné que les effets d'adsorption, observés au cours d'une étude des réactions d'entraînement d'un corps simple, sont des effets parasites, il est de toute importance de n'utiliser dans les expériences que des masses d'entraîneur extrêmement petites (masses évanouissantes), lorsqu'on se propose, du moins, de définir le caractère chimique de la matière entraînée.

1° La matière active étant dissoute dans une solution d'un métal quelconque, ce métal sera complètement précipité sous forme de composé insoluble par l'addition au liquide d'un réactif approprié. Si l'entraînement de la matière active par le composé insoluble est pratiquement nul, il sera possible d'affirmer que les composés qui prennent naissance au cours de cette réaction, ne sont pas chimiquement analogues ; si l'élé-

ment actif accompagne le corps qui précipite, aucune conclusion ne se dégage de ce fait qui peut être la conséquence, soit de l'analogie chimique des matières associées, soit d'un effet de surface ininterprétable ;

2^o Dans le but de dissiper cette ambiguïté on fera de nouvelles expériences, au cours desquelles, les conditions de milieu et de réactif utilisés étant les mêmes, le métal inactif ne sera què partiellement séparé de sa solution, et l'on construira une courbe qui représentera les variations de l'entraînement du radioélément avec le pourcentage de l'élément inactif précipité ; cette courbe pourra être représentée par une équation rationnelle, à condition toutefois que la matière entraînante soit chimiquement définie :

$$\frac{X_p}{X_T} - K \frac{Y_p}{Y_T} = am^\alpha \frac{X_d}{X_r}$$

$\frac{X_p}{X_T}$ et $\frac{Y_p}{Y_T}$ étant le pourcentage d'éléments actif et inactif précipités ; $\frac{X_d}{X_r}$ la quantité relative d'élément actif dans la phase liquide finale ; m , la masse de la phase solide ; K , un coefficient qui mesure l'analogie chimique des composés précipitant ensemble ; a et α , des constantes qui définissent l'adsorption de la matière active par l'entraîneur.

Si la valeur de K est très petite ou nulle, on pourra affirmer que les composés, actif et inactif, formés au cours de la réaction étudiée, ne sont pas analogues ; c'est en particulier la conclusion qui s'imposera lorsque la loi des précipitations incomplètes n'est pas vérifiée ; mais si les valeurs déterminées de K sont voisines de 1 c'est une conclusion inverse qui sera retenue.

Les résultats obtenus par cette méthode sont susceptibles de vérifications particulières. Chaque fois que l'expérience sera possible, on soumettra la matière active, qui a entraîné le radioélément dans des circonstances données, à l'action

d'un réactif de lavage, capable de dissoudre l'activité tout en n'attaquant que fort peu son support. Par ce procédé il sera possible de se rendre compte du mode de répartition superficiel, ou en profondeur, des atomes actifs dans la matière en expérience et de contrôler ainsi les conclusions suggérées par la méthode générale.

Caractères analytiques du polonium.

L'application au polonium des méthodes décrites a permis de préciser les prévisions sur quelques caractères analytiques de ce corps. Par son sulfure, ce corps doit être classé à côté du bismuth dans une table analytique, mais par son hydrate, vraisemblablement soluble dans la soude ou la potasse, il se distingue de son voisin de la table périodique. Il y a tout lieu de supposer que les sels de polonium sont solubles dans les acides.

Ainsi, contrairement à l'opinion de Meyer, il n'est pas exact de dire que le polonium soit au tellure ce que le radium est au baryum ; il se distingue également du bismuth par quelques caractères et présente donc une personnalité bien marquée. Cette interprétation des faits expérimentaux n'est pas surprenante, puisque le polonium occupe dans la table périodique une place située dans une région où les propriétés chimiques ont une grande complexité.

CONCLUSION

Le but essentiel de ce travail était d'étudier les réactions d'entraînement du polonium et de préciser, par voie de conséquence, les prévisions admises sur les caractères analytiques de ce corps.

J'ai mis au point une méthode de dosage du polonium dans les matières qui le contiennent et défini, par des coefficients numériques dont le sens physique a été indiqué, l'entraînement de cet élément par diverses matières solides.

Les variations de ces coefficients avec la masse d'un entraîneur déterminé, dans des conditions précises de milieu, ont été étudiées.

L'emploi d'expressions numériques a permis de préciser, dans certains cas du moins, le phénomène bien connu qui subordonne aux conditions de milieu l'entraînement du polonium en solution par une matière solide.

Cette étude m'a conduit à esquisser une théorie générale des phénomènes d'entraînement des corps radioactifs, qui s'apparente étroitement avec le système d'hypothèse le plus anciennement proposé dans le but de rendre compte du succès de la radiochimie ; les réactions d'entraînement d'une matière ne sont pas toutes de même espèce ; certaines sont la conséquence de l'analogie chimique des composés précipitant ensemble ; d'autres sont attribuables à des effets de surface. Cette conception a été, semble-t-il, expérimentalement justifiée et précisée par l'ensemble de mes recherches. Ces considérations théoriques, qui débordent le cadre d'une étude du polonium, m'ont permis d'indiquer une méthode générale de

découverte des caractères analytiques d'un élément disponible en quantités impondérables.

L'application de cette méthode au polonium a précisé les caractères de ce corps dont la personnalité chimique s'est révélée des plus distinctes : les liens d'analogie qui unissent le polonium à ses voisins de la table périodique ne sont pas étroits. Par son sulfure, le polonium s'apparente nettement au bismuth et par son hydrate, vraisemblablement soluble dans la soude et la potasse, au tellure.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	I
<i>Partie historique</i>	4
1. Théories de la chimie des radioéléments	4
2. Comportement chimique du polonium et les hypothèses sur sa personnalité chimique.	7
CHAPITRE PREMIER — <i>Partie expérimentale.</i>	10
3. Technique analytique	10
4. Définition des coefficients de répartition du polonium dans un système hétérogène	15
5. Classification des réactions d'entraînement du polonium	17
6. Entraînement du polonium par un métal précipité avec un excès de réactif	23
7. Entraînement du polonium par un métal partiellement séparé d'une solution active	32
8. Conclusions générales.	38
CHAPITRE II. <i>Partie théorique et expériences de contrôle.</i>	42
9. Etude des théories de la chimie des radioéléments	42
10. Entraînement du polonium par les hydrates métalliques et le charbon en milieu sodique et par le chlorure d'argent en milieu chlorhydrique	44
11. Interprétation théorique de la loi des précipitations incomplètes	48
12. Etablissement d'un critérium susceptible de définir les propriétés chimiques inaccessibles à l'expérience directe d'un radioélément.	62
13. Caractères analytiques du polonium	65
CONCLUSION	66

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les théories des colloïdes.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 27 mars 1926.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. LAPIE.

